

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MARIANNE ROQUE DE FREITAS



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO DOPADO E CO-DOPADO COM METAIS DE TRANSIÇÃO

CURITIBA

2018

MARIANNE ROQUE DE FREITAS

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO DOPADO E CO-
DOPADO COM METAIS DE TRANSIÇÃO

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação Engenharia e Ciência dos Materiais (PIPE), Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná (UFPR), como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Ney Pereira Mattoso Filho

CURITIBA

2018

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELO SISTEMA DE BIBLIOTECAS/UFPR
BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

F866s Fretas, Marianne Roque de
 Síntese e caracterização de nanopartículas de ZnO dopado e co-dopado com metais de transição /
 Marianne Roque de Fretas. – Curitiba, 2018.
 130 p. : il. color.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia e Ciência dos Materiais, 2018.

Orientador: Ney Pereira Mattoso Filho.

1. Agente Antibacteriano. 2. ZnO. 3. Band Gap. 4. Dopagem. 5. CoDopagem. I. Universidade
Federal do Paraná. II. Mattoso Filho, Ney Pereira. III. Título.

CDD: 543

Bibliotecária: Romilda Santos - CRB-9/1214



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA E
CIÊNCIA DOS MATERIAIS

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **MARIANNE ROQUE DE FREITAS** intitulada: **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO DOPADO E CO-DOPADO COM METAIS DE TRANSIÇÃO**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua Aprovação no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 26 de Fevereiro de 2018.

NEY PEREIRA MATTOSO FILHO

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

CLAUDIA ELIANA BRUNO MARINO

Avaliador Interno (UFPR)

MARCELA MOHALLEM OLIVEIRA

Avaliador Externo (UTFPR)

Dedico este trabalho a Deus, aos meus pais, Ezequiel e Glecy, aos meus irmãos, Carolinne, Julianne e Matheus, e ao meu esposo, Fernando.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus que em sua sabedoria infinita criou o universo com princípios, leis e regras, e nos deu inteligência e capacidade para explorá-lo e entendê-lo.

Ao Prof. Dr. Ney Pereira Mattoso Filho, agradeço pela orientação, incentivo e confiança, por ter me recebido em seu grupo de pesquisa e concedido essa oportunidade para meu crescimento pessoal, profissional e intelectual.

Agradeço Tatiana Milani Ratusznei, Aline Tanabe, Aline Rossetto e Luiza Badke pela amizade e companheirismo.

Agradeço aos professores, Dra. Neide Kazue Kuromoto, Dra. Claudia Eliana Bruno Marino, Dra. Marcela Mohallem Oliveira e Dr. César Augusto Dartora por contribuírem com ensinamentos, correções e sugestões para a conclusão deste trabalho.

Aos técnicos do Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR agradeço o auxílio na realização da caracterização das amostras.

Aos amigos do Laboratório de Bioinorgânica e Catálise e professora Dra. Shirley Nakagaki agradeço pelos ensinamentos e iniciação à pesquisa em ciências.

Agradeço a Universidade Federal do Paraná, ao Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais pela oportunidade e ao CNPq pelo suporte financeiro.

Agradeço aos meus pais, Glecy e Ezequiel, aos meus irmãos, Carolinne, Julianne e Matheus, e ao meu marido Fernando por todo o incentivo, dedicação, esforço, amor incondicional e carinho dedicado a mim. À minha família: tios, primos, cunhados, sobrinhos, sogros e avós pelo apoio e aos meus amigos Bárbara, Emmanuelle, Luize, Rayta e Tiago por fazerem parte da minha vida.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho, minha mais sincera gratidão.

Uma pessoa inteligente resolve um
problema, um sábio o previne.

(Albert Einstein)

RESUMO

A crise gerada pela resistência bacteriana aos antibióticos comerciais, a partir de mutações que deram origem às superbactérias, impulsionou as pesquisas de agentes microbianos que impedissem estas mutações e que fossem biosseguros e economicamente viáveis. As nanopartículas de óxido de zinco (ZnO), por possuírem estas características, são amplamente estudadas para aplicação antibacteriana. No entanto, sua atividade catalítica é derivada de absorção de luz ultravioleta, com um “*band gap*” de 3,37 eV, o que demanda exposição da área a ser tratada a esta radiação de alta energia que pode ser prejudicial em caso de contato prolongado. Uma alternativa à diminuição desta energia é a dopagem do ZnO com metais de transição que sejam igualmente biosseguros. Neste trabalho, investigou-se a síntese de nanopartículas de ZnO e ZnO dopado com Cu, Co e Ni, e co-dopadas com Co e Ni, os quais foram escolhidos por possuírem biocompatibilidade comprovada e potencial de diminuição do “*band gap*” do ZnO acentuada. Estes foram sintetizados por método sol-gel, método simples e de baixo custo, com condições de reação diferenciadas das testadas na literatura, sendo que o pH (neutro – 6) e o agente (mono etilenoglicol) estabilizante testados apresentam novidade em sua utilização. A condição de calcinação foi comprovada por análise térmica TG/DTG e DSC e a caracterização dos compostos produzidos foi realizada por técnicas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM), Difração de Elétrons em Área Seleccionada (SAED), Espectroscopia de Dispersão de Energia de fótons de Raios X (EDS) e Catodoluminescência (CL). Os resultados obtidos para as demais dopagens e co-dopagens com Ni e Co foram satisfatórios, com emissões em diversas posições da faixa do visível indicando quão promissores são seus testes e sua utilização como agentes antibacterianos.

Palavras-chave: Agente Antibacteriano. ZnO. “*Band Gap*”. Dopagem. Co-Dopagem.

ABSTRACT

The crisis caused by bacterial resistance to commercial antibiotics caused by mutations that creates superbugs pushed the research of microbial agents capable of prevented these mutations, which were biosafety and economically viable. Nanoparticles of zinc oxide (ZnO) because they have these characteristics are widely studied as antibacterial agents. However, its catalytic activity is derived from ultraviolet light absorption, with a band gap of 3.37 eV, which demands exposure of the area to be treated to this high energy radiation that can be harmful in case of prolonged contact. An alternative to the reduction of this energy is the doping of ZnO with transition metals which are also biosafety. In this work, we investigated the synthesis of nanoparticles of ZnO and ZnO doped with copper, cobalt and nickel, which were chosen because they have established biocompatibility and a high potential for *band gap* alteration of the ZnO nanoparticles. These were synthesized by sol-gel method, simple and low-cost method, in different reaction conditions from those tested in the literature, with pH (neutral – 6) and stabilizing agent (mono ethylene glycol) tested have novelty in they use. The calcination condition was verified by thermal analysis TG/DTG and DSC, and the characterization of the produced compounds was carried out by Electron Transmission Electron Microscopy (TEM), Scanning Electron Microscopy (SEM), Selected Area Electron Diffraction SAED), X-Ray Photon Energy Dispersion (EDS) and Cathodoluminescence (CL) Spectroscopy. The results obtained for doping and co-doping ZnO with Ni and Co were satisfying, with emissions in several positions of the visible range indicating how promising their tests and their use as antibacterial agents are.

Key-words: Antibacterial agent. ZnO. Band Gap. Doping. Co-Doping.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – MECANISMOS DE DESENVOLVIMENTO E ESPALHAMENTO DE SUPERBACTÉRIAS.....	24
FIGURA 2 – ETAPAS NO DESENVOLVIMENTO DE RESISTÊNCIA BACTERIANA	25
FIGURA 3 – QUATRO PRINCIPAIS MECANISMOS DE RESISTÊNCIA A ANTIBIÓTICOS	25
FIGURA 4 – PRODUÇÃO FOTO-INDUZIDA DE ESPÉCIES REATIVAS DE OXIGÊNIO POR COMPOSTOS DE ZnO.....	29
FIGURA 5 – DANOS CAUSADOS PELAS ESPÉCIES REATIVAS DE OXIGÊNIO AS CÉLULAS BACTERIANAS: A) GRAM-POSITIVA, B) GRAM-NEGATIVA	31
FIGURA 6 – PRINCIPAL MECANISMO DE ATIVIDADE BACTERIANA DOS COMPOSTOS DE ZnO	32
FIGURA 7 – MACROESTRUTURA OBTIDA PARA O ZnO COM DIFERENTES CONDIÇÕES DE SÍNTESE	34
FIGURA 8 – ESTRUTURAS CRISTALINAS DO ZnO: A) SAL-GEMA; B) BLENDA; E C) WURTZITA.....	35
FIGURA 9 – FLUXOGRAMA DO PROCESSO SOL-GEL.....	37
FIGURA 10 – FLUXOGRAMA DA SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE ZnO.....	42
FIGURA 11 – FLUXOGRAMA DA SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE ZnO DOPADAS.....	43
FIGURA 12 – FLUXOGRAMA DA SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE ZnO DOPADAS.....	45
FIGURA 13 – RAMPA DE TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO	46
FIGURA 14 – ESQUEMA DO ESPELHO PARABÓLICO E DA TRAJETÓRIA DOS RAIOS CL PROVENIENTES DA AMOSTRA E DIRECIONADOS PELO ESPELHO PARA O DETECTOR	48
FIGURA 15 – ESQUEMA DO ESPELHO PARABÓLICO E DA TRAJETÓRIA DOS RAIOS CL PROVENIENTES DA AMOSTRA E DIRECIONADOS PELO ESPELHO PARA O DETECTOR	48
FIGURA 16 – ESPECTRO DE CATODOLUMINESCÊNCIA (A) E A COR VERDADEIRA DA EMISSÃO CALCULADA A PARTIR DO ESPECTRO (B).	49

FIGURA 17 – ELETROMICROGRAFIA DO PADRÃO DO AU A 60 kX (A); E SAED COM PERFIL DE DIFRAÇÃO E ATRIBUIÇÃO DOS PICOS (B)	51
FIGURA 18 – CURVA ANALÍTICA OBTIDA PELO PADRÃO Au.....	52
FIGURA 19 – ANÁLISE DA AMOSTRA Np ZnO-1A: A) ELETROMICROGRAFIA OBTIDA A 5 kX; B) IMAGEM SAED; C) DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO OBTIDO PELO PROGRAMA <i>ImageJ</i> ; E) ELETROMICROGRAFIA OBTIDA A 30 kX.	53
FIGURA 20 – ANÁLISE DA AMOSTRA Np ZnO-2A: A) E B) ELETROMICROGRAFIAS OBTIDAS A 1 kX e 80 kX RESPECTIVAMENTE; C) IMAGEM DE SAED; D) DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO OBTIDO PELO PROGRAMA <i>ImageJ</i>	54
FIGURA 21 – ANÁLISE DA AMOSTRA Np ZnO-3A: A) ELETROMICROGRAFIA OBTIDA A 20 kX; B) IMAGEM DE SAED; C) DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO OBTIDO PELO PROGRAMA <i>ImageJ</i>	56
FIGURA 22 – ANÁLISE DE TEM-SAED: A) ELETROMICROGRAFIA DAS PARTÍCULAS Np ZnO-4A A 30 kX; B) IMAGEM DE SAED DAS PARTÍCULAS Np ZnO-4A; C) ELETROMICROGRAFIA DAS PARTÍCULAS Np ZnO-4B A 25 kX; D) IMAGEM DE SAED DAS PARTÍCULAS Np ZnO-4B; E) ELETROMICROGRAFIA DAS PARTÍCULAS Np ZnO-3B A 10 kX; F) IMAGEM DE SAED DAS PARTÍCULAS Np ZnO-3B.	57
FIGURA 23 – ANÁLISE DA AMOSTRA Np ZnO-3C: A) ELETROMICROGRAFIA DAS PARTÍCULAS A 10 kX; B) IMAGEM DE SAED; C) DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO OBTIDO PELO PROGRAMA <i>ImageJ</i> [82]; D) PADRÃO DE DIFRAÇÃO SAED COM ATRIBUIÇÃO DE PICOS DO ZnO.	58
FIGURA 24 – COMPARAÇÃO DOS PARÂMETROS DE SAED OBTIDOS PARA AS NANOPARTÍCULAS Np ZnO-3C.	59
FIGURA 25 – ANÁLISE DA AMOSTRA Np ZnO-6A: A) e B) ELETROMICROGRAFIAS DAS PARTÍCULAS A 2,5 e 30 kX RESPECTIVAMENTE; C) IMAGEM DE SAED; D) DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO OBTIDO PELO PROGRAMA <i>ImageJ</i> [82]; E) PADRÃO DE DIFRAÇÃO SAED COM ATRIBUIÇÃO DE PICOS DO ZnO.	60
FIGURA 26 – COMPARAÇÃO DOS PARÂMETROS DE SAED OBTIDOS PARA AS NANOPARTÍCULAS Np ZnO-6A.	61
FIGURA 27 – CURVA TG-DTG DA RAMPA DE CALCINAÇÃO PARA A AMOSTRA NP ZNO-3D EM FUNÇÃO (A) DA TEMPERATURA (B) DO TEMPO.	62

FIGURA 28 – CURVA DSC DA RAMPA DE CALCINAÇÃO PARA A AMOSTRA NP ZnO-3D EM FUNÇÃO (A) DO TEMPO COM CURVA DTG ASSOCIADA; (B) DA TEMPERATURA.	64
FIGURA 29 – CURVAS DA ANÁLISE TÉRMICA DO INTERVALO DE 22-600°C PARA A AMOSTRA NP ZnO-3D (A) TG-DTG EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA; (B) DSC EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.....	66
FIGURA 30 – ANÁLISE DE CL DA AMOSTRA Np ZnO-3C (A) IMAGEM PANCROMÁTICA EM 150X; (B) COR RESULTANTE DO ESPECTRO DE EMISSÃO (C) ESPECTRO DE EMISSÃO.	68
FIGURA 31 – CORES DAS AMOSTRAS DE ZnO DOPADAS COM Ni.....	70
FIGURA 32 – GRÁFICO DA RELAÇÃO ENTRE PORCENTAGEM DE Ni NOMINAL E A INCORPORADA.	71
FIGURA 33 – ANÁLISE EM SEM DA NANOPARTÍCULA NP (5%) Ni-ZnO-1A EM: A) 200 X; B) 1 kX; C) 5 kX; D) 10 kX.	73
FIGURA 34 – ANÁLISE EM TEM-SAED DAS NANOPARTÍCULAS Np (X%) Ni-ZnO-1A: A) X= 1% OBTIDA A 15 kX; B) IMAGEM SAED DE X=1%; C) X= 2% OBTIDA A 15 kX; D) IMAGEM SAED DE X=2%; E) X= 5% OBTIDA A 15 kX; F) IMAGEM SAED DE X=5%; G) X= 10% OBTIDA A 15 kX; H) IMAGEM SAED DE X=10%; I) X= 20% OBTIDA A 20 kX; J) IMAGEM SAED DE X=20%.....	75
FIGURA 35 – PADRÕES DE DIFRAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE ZnO DOPADAS COM Ni.	77
FIGURA 36 – ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DO PAR NiO-ZnO.	78
FIGURA 37 – IMAGEM PANCROMÁTICAS DE CL DAS AMOSTRAS (A) Np (1%) Ni-ZnO-1A; (B) Np (2%) Ni-ZnO-1A; (C) Np (5%) Ni-ZnO-1A; e (D) Np (10%) Ni-ZnO-1A.	79
FIGURA 38 - ESPECTRO DE CL DECONVOLUIDO DAS AMOSTRAS COM A COR RESULTANTE ASSOCIADA (A) Np (1%) Ni-ZnO-1A; (B) Np (2%) Ni-ZnO-1A; (C) Np (5%) Ni-ZnO-1A; e (D) Np (10%) Ni-ZnO-1A.	80
FIGURA 39 – GRÁFICO DA RELAÇÃO ENTRE PORCENTAGEM DE Ni NOMINAL E A INCORPORADA.	83
FIGURA 40 – ANÁLISE EM SEM DAS NANOPARTÍCULAS Np (X%) Ni-ZnO-2A A 50 kX ONDE: A) X=1%; B) X=2%; C) X=5%; D) X=10%.....	85
FIGURA 41 – ANÁLISE EM TEM-SAED DAS NANOPARTÍCULAS NP (X%) Ni-ZnO-2A: A) X= 1% OBTIDA A 2 kX; B) IMAGEM SAED DE X=1%; C) X= 2% OBTIDA A 5	

kX; D) IMAGEM SAED DE X=2%; E) X= 5% OBTIDA A 15 kX; F) IMAGEM SAED DE X=5%; G) X= 10% OBTIDA A 15 kX; H) IMAGEM SAED DE X=10%.....	86
FIGURA 42 – PADRÕES DE DIFRAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE ZnO DOPADAS COM Ni.....	87
FIGURA 43 – IMAGEM DE SEM SOMADA AS IMAGENS PANCROMÁTICAS DE CL DAS AMOSTRAS (A) Np (1%) Ni-ZnO-2A; (B) Np (2%) Ni-ZnO-2A; (C) Np (5%) Ni-ZnO-2A; (D) Np (10%) Ni-ZnO-2A.....	89
FIGURA 44 – ESPECTRO DE CL DECONVOLUIDO COM A COR RESULTANTE ASSOCIADA DAS AMOSTRAS (A) Np (1%) Ni-ZnO-2A; (B) Np (2%) Ni-ZnO-2A; (C) Np (5%) Ni-ZnO-2A; E (D) Np (10%) Ni-ZnO-2A.....	90
FIGURA 45 – CORES DAS AMOSTRAS DE ZnO DOPADAS COM Co	93
FIGURA 46 – GRÁFICO DA RELAÇÃO ENTRE PORCENTAGEM DE Co NOMINAL E A INCORPORADA.....	94
FIGURA 47 – ANÁLISE EM SEM DAS NANOPARTÍCULAS Np Co (X%) ZnO-1A A 10 kX ONDE: A) X=1%; B) X=2%; C) X=5%; D) X=10%; E) X=20%.	95
FIGURA 48 – ANÁLISE EM TEM-SAED DAS NANOPARTÍCULAS NP (X%) Co-ZnO-1A: A) X= 1% OBTIDA A 60 kX; B) IMAGEM SAED DE X=1%; C) X= 2% OBTIDA A 30 kX; D) IMAGEM SAED DE X=2%; E) X= 5% OBTIDA A 15 kX; F) IMAGEM SAED DE X=5%; G) X= 10% OBTIDA A 15 kX; H) IMAGEM SAED DE X=10%. I) X= 20% OBTIDA A 15 kX; J) IMAGEM SAED DE X=20%.	97
FIGURA 49 – PADRÕES DE DIFRAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE ZnO DOPADAS COM Co.....	99
FIGURA 50 – IMAGENS DE SEM SOMADA AS IMAGENS PANCROMÁTICAS DE CL DAS AMOSTRAS Np (X%) Co-ZnO-1A, ONDE EM (A) X=1% A 5 kX; (B) X=1% A 150 X; (C) X=2% A 5 kX; (D) X=2% A 150 X; (E) X=5% A 5 kX; (F) X=5% A 150 X; (G) X=10% A 2 kX; (H) X=10% A 150 X; (I) X=20% A 1,5 kX.	99
FIGURA 51 – ESPECTRO DE CL DECONVOLUIDO COM A COR RESULTANTE ASSOCIADA DAS AMOSTRAS (A) Np (1%) Co-ZnO-1A; (B) Np (2%) Co-ZnO-1A; (C) Np (5%) Co-ZnO-1A; (D) Np (10%) Co-ZnO-1A; (E) Np (20%) Co-ZnO-1A.....	102
FIGURA 52 – CORES DAS AMOSTRAS DE ZnO DOPADAS COM Cu	105
FIGURA 53 – GRÁFICO DA RELAÇÃO ENTRE PORCENTAGEM DE Cu NOMINAL E A INCORPORADA.....	106
FIGURA 54 – ELETROMICROGRAFIA DAS NANOPARTÍCULAS: (A) Np Cu (1%) ZnO-1A A 10 kX; (B) Np Cu (2%) ZnO-1A A 10 kX; (C) Np Cu (2%) ZnO-1A A 50 kX;	

(D) Np Cu (5%) ZnO-1A A 10 kX; (E) Np Cu (5%) ZnO-1A A 50kX; (F) Np Cu (10%) ZnO-1A A 10 kX; (G) Np Cu (20%) ZnO-1A A 10 kX	107
FIGURA 55 – COR DA AMOSTRA DE ZnO CO-DOPADAS COM Co E Ni.....	109
FIGURA 56 – ANÁLISE DE SEM DA AMOSTRA NP (1%) Co (2%) Ni-ZnO-1A EM: A) 5 kX; B) 10 kX; C) 50 kX.....	110
FIGURA 57 – ANÁLISE EM TEM-SAED DAS NANOPARTÍCULAS Np (1%) Co (2%) Ni-ZnO-1A OBTIDA A: A) 5 kX; B) 50 kX; C) IMAGEM SAED; D) PADRÃO DE DIFRAÇÃO COPARADO COM O PADRÃO DE DIFRAÇÃO DA AMOSTRA Np ZnO-3C.....	111
FIGURA 58 – IMAGEM DE SEM SOMADA A IMAGEM PANCROMÁTICA DE CL DA AMOSTRA Np (1%) Co (2%) Ni-ZnO-1A.	113
FIGURA 59 – ESPECTRO DE CL DA AMOSTRA Np (1%) Co (2%) Ni-ZnO-1A COM A COR RESULTANTE ASSOCIADA.	114

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Nanometais comumente usados como agente antimicrobiano, seus mecanismos de ação e características.	27
TABELA 2 – Lista de solventes e reagentes utilizados.	40
TABELA 3 – Equipamentos utilizados no processo de síntese.	40
TABELA 4 – Condições de reação.	41
TABELA 5 – Descrição dos eventos de perda de massa registrados por DTG e suas atribuições.	63
TABELA 6 - Descrição dos fenômenos registrados por DTG e suas atribuições.	66
TABELA 7 – Descrição dos eventos de perda de massa registrados por DTG e suas atribuições.	67
TABELA 8 – Descrição da origem e energia das contribuições obtidas por CL.	69
TABELA 9 – Composição atômica das nanopartículas de Np (X%) Ni-ZnO-1A.	72
TABELA 10 – Descrição da origem e energia das contribuições obtidas por CL.	82
TABELA 11 – Composição atômica das nanopartículas de Np (X%) Ni-ZnO-2A.	84
TABELA 12 – Descrição da origem e energia das contribuições obtidas por CL.	93
TABELA 13 – Composição atômica das nanopartículas de ZnO dopadas com Co. .	95
TABELA 14 – Descrição da origem e energia das contribuições obtidas por CL. ...	104
TABELA 15 – Composição atômica das nanopartículas de ZnO dopadas com Cu.	106
TABELA 16 – Composição atômica das nanopartículas de Np (1%) Co (2%) Ni-ZnO-1A.	110

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

at%	- Percentagem atômica
ATP	- Adenosina trifosfato
BC	- Banda de Condução
BV	- Banda de Valência
°C	- Grau Celsius
CL	- Catodoluminescência
cps	- Contagens por segundo
DNA	- Ácido desoxirribonucleico (deoxyribonucleic acid)
DSC	- Calorimetria exploratória diferencial (<i>differential scanning analysis</i>)
DTA	- Análise térmica diferencial (<i>differential thermal analysis</i>)
DTG	- Termogravimetria derivada (<i>derivative thermogravimetry</i>)
EDS	- Espectroscopia por Dispersão em Energia de fótons de Raios X (Energy-dispersive X-ray spectroscopy)
ERO	- Espécies reativas de oxigênio
etc.	- <i>Et cetera</i> (e outras coisas mais)
eV	- Elétron-volt
g	- grama
kX	- Magnificação em mil vezes
L	- litro
min	- minuto
MRSA-	<i>Staphylococcus aureus</i> resistente à meticilina (<i>Methicillin-resistant Staphylococcus aureus</i>)
MRSE-	<i>Staphylococcus epidermidis</i> resistente à meticilina (<i>Methicillin-resistant Staphylococcus epidermidis</i>)
MSSA-	<i>Staphylococcus aureus</i> sensível à meticilina (<i>Methicillin-sensitive Staphylococcus aureus</i>)
nm	- Nanômetro
OMS	- Organização Mundial da Saúde
pH	- Potencial hidrogeniônico
P.M.	- Peso molecular
px	- Pixel

rpm - Rotações por minuto

SAED - Difração de Elétrons em Área Seleccionada (*selected area electron diffraction*)

s.d. - Sem data

SEM - Microscópio Eletrônico de Varredura (Scanning electron microscope)

spp. - Espécies

TEM - Microscopia eletrônica de transmissão (Transmission Electron Microscopy)

TG - Termogravimetria (*thermogravimetry*)

tRNA - RNA (ribonucleic acid - ácido ribonucleico) transportador

u - Unidade de massa atômica

u.a. - Unidade arbitrária

UV-Vis- Ultravioleta visível

LISTA DE SÍMBOLOS

Ag	- Prata
Ag ₂ O	- Óxido de Prata I
Al	- Alumínio
Au	- Ouro
CaO	- Óxido de cálcio
C ₂ H ₆ O ₂	- Etilenoglicol-mono
C ₂ H ₆ O	- Etanol
C ₃ H ₈ O	- Isopropanol
Co(CH ₃ COO) ₂ .4H ₂ O	- Acetato de Cobalto (II) Tetrahidratado
Cu	- Cobre
Cu(CH ₃ COO) ₂ .H ₂ O	- Acetato de Cobre (II) monohidratado
CuO	- Óxido de cobre
d	- Distância interplanar
Fe ₂ O ₃	- Óxido de ferro III
Ga	- Gálio
H ₂ O	- Água
H ₂ O ₂	- Peróxido de hidrogênio
In	- Índio
λL	- Constante de câmara do microscópio eletrônico
MgO	- Óxido de magnésio
Mo	- Molibdênio
Mn	- Manganês
N ₂	- Gás nitrogênio
Ni	- Níquel
Ni(CH ₃ COO) ₂ .4H ₂ O	- Acetato de Níquel (II) Tetrahidratado
NiO	- Óxido de Níquel
O ₂	- Gás oxigênio
O ₂ ^{•-}	- Ânion radical superóxido
HO [•]	- radical hidroxila
R	- Raio do anel de SAED

Si - Silício

TiO₂ - Óxido de titânio

V - Vanádio

Zn - Zinco

Zn(CH₃COO)₂.2H₂O - Acetato de Zinco Dihidratado

ZnO - Óxido de Zinco

ZnO₂ - Peróxido de Zinco

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	23
2.1	RESISTÊNCIA BACTERIANA: UMA CRISE MUNDIAL	23
2.2	MECANISMOS DE RESISTÊNCIA BACTERIANA.....	24
2.3	NANOPARTÍCULAS.....	27
2.4	NANOPARTÍCULAS COMO AGENTES ANTIMICROBIANOS	27
2.5	NANOPARTÍCULAS DE ZnO	29
2.6	NANOPARTÍCULAS DE ZnO DOPADAS	32
2.7	MÉTODO SOL-GEL	34
3	OBJETIVOS	39
3.1.1	Objetivo Geral.....	39
3.1.2	Objetivos Específicos	39
4	MATERIAIS E MÉTODOS	40
4.1	MATERIAIS	40
4.2	EQUIPAMENTOS.....	40
4.3	SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO.....	41
4.4	SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO DOPADAS	43
4.5	SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO CO-DOPADAS.....	44
4.6	TRATAMENTOS TÉRMICOS.....	45
4.7	CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS SINTETIZADAS	46
4.7.1	Análise térmica	47
4.7.2	Microscopia eletrônica de varredura (<i>Scanning Electron Microscopy</i> - SEM)	47
4.7.3	Microscopia eletrônica de transmissão (<i>Transmission Electron Microscopy</i> - TEM)	50
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1	NANOPARTÍCULAS DE ZnO	53
5.1.1	Análise morfológica e cristalográfica por TEM- SAED.....	53
5.1.2	Análise térmica por TG/DTG-DSC da calcinação na condição padrão.....	62
5.1.3	Análise de Microscopia CL	68
5.1.4	Conclusões Parciais	70
5.2	NANOPARTÍCULAS DE ZnO DOPADAS	70

5.2.1	Nanopartículas de ZnO dopadas com Ni (Np (X%) Ni-ZnO-1A).....	70
5.2.1.1	Análise morfológica e elementar por SEM-EDS	71
5.2.1.2	Análise morfológica e cristalográfica por TEM- SAED.....	75
5.2.1.3	Análise de Catodoluminescência (CL).....	78
5.2.2	Nanopartículas de ZnO dopadas com Ni (Np (X%) Ni-ZnO-2A).....	83
5.2.2.1	Análise morfológica e elementar por SEM-EDS	83
5.2.2.2	Análise morfológica e cristalográfica por TEM- SAED.....	86
5.2.2.3	Análise de Catodoluminescência (CL).....	88
5.2.3	Nanopartículas de ZnO dopadas com Co.....	93
5.2.3.1	Análise morfológica e elementar por SEM-EDS	94
5.2.3.2	Análise morfológica e cristalográfica por TEM- SAED.....	97
5.2.3.3	Análise de Catodoluminescência (CL).....	99
5.2.4	Nanopartículas de ZnO dopadas com Cu.....	105
5.2.4.1	Análise morfológica e elementar por SEM-EDS	105
5.3	NANOPARTÍCULAS DE ZnO CO-DOPADAS.....	109
5.3.1	Nanopartículas Np (1%) Co (2%) Ni-ZnO-1A	109
5.3.1.1	Análise morfológica e elementar por SEM-EDS	109
5.3.1.2	Análise morfológica e cristalográfica por TEM- SAED.....	111
5.3.1.3	Análise de Catodoluminescência (CL).....	113
5.4	POTENCIAL PARA APLICAÇÃO ANTIBACTERIANA	114
6	CONCLUSÃO.....	116
	REFERÊNCIAS.....	117
	ANEXO A – FICHA JCPDS DO ÓXIDO DE ZINCO – ZnO	126
	ANEXO B – FICHA JCPDS DO OURO – Au	128
	ANEXO C – FICHA JCPDS DO ÓXIDO DE ZINCO – ZnO	129
	ANEXO D – FICHA JCPDS DO PERÓXIDO DE ZINCO – ZnO₂	130
	ANEXO E – FICHA JCPDS DO ÓXIDO DE NÍQUEL – NiO.....	131
	GLOSSÁRIO.....	132

1 INTRODUÇÃO

Com a crescente crise originada pela resistência bacteriana aos antibióticos comerciais atuais e considerando que um quarto das mortes mundiais ainda são causadas por infecção microbiológica, surge a urgente necessidade do desenvolvimento de novas drogas e formas de combate a estes patógenos [1,2].

Dentre as diversas classes de compostos passíveis de aplicação como agentes antimicrobianos, compostos inorgânicos como metais, óxidos de metais e íons metálicos se destacam por impedirem o desenvolvimento de mecanismos de resistência bacteriana pelo seu uso, serem de baixo custo, abundantes e de fácil síntese [3].

A administração terapêutica de materiais inorgânicos de forma massiva é limitada a algumas aplicações mais externas, visto que a utilização por via oral ou intravenosa é inviável. Desta forma, a utilização das nanopartículas destes metais é mais estudada e mais promissora, sendo que estas apresentam, por suas características diferenciadas, atividade antimicrobiana superior. Destacam-se entre estes compostos as nanopartículas de prata, de óxido de zinco, de cobre e de titânio [4]. Sendo que, embora as nanopartículas de prata possuam maior atividade antibacteriana, reações adversas foram associadas à oxidação destas e a sua bioacumulação, como o desenvolvimento de cânceres e doenças como a argiria. Assim, considerando os demais metais e óxidos de metais, as nanopartículas de óxido de zinco tornam-se as mais relevantes sua atividade bacteriana superiora e não toxicidade [5].

Nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) já são utilizadas como sensores, semicondutores, catalizadores, aditivos em embalagens, cosméticos, protetores solar, etc. Considerando suas diversas propriedades, as nanopartículas de ZnO apresentam larga utilização na área de saúde, como sondas no tratamento de câncer, transportadoras de medicamentos e agentes antimicrobianos [6]. Atualmente estas já são utilizadas em pastas de dentes, sendo identificadas como uma das mais adequadas para combate de patógenos orais [4]. Essa larga aplicação está associada ao fato de que estas nanopartículas não são tóxicas, são biosseguras e biocompatíveis, quimicamente estáveis e seus precursores são naturalmente abundantes. Sendo, conseqüentemente, cada vez mais testadas como agentes

antibacterianos, substitutos aos antibióticos atuais, principalmente por agirem tanto em bactérias Gram-positivas como Gram-negativas (diferenciadas no glossário) [6,7].

A atividade antibacteriana das nanopartículas de ZnO está relacionada principalmente a sua atividade fotocatalítica, associada à energia luminosa (fótons) absorvida necessária para a promoção dos elétrons e buracos nas nanopartículas, ou seja, o “*gap*” de energia, ou “*band gap*”, do composto. Este movimento eletrônico é responsável pela produção de espécies reativas de oxigênio (ERO) na superfície das nanopartículas que causam estresse oxidativo da célula bacteriana e, consequentemente, sua morte [6,8,9].

O “*band gap*” de nanopartículas de ZnO é de aproximadamente 3,37 eV em temperatura ambiente [7,8,10–12]. Portanto, sua atividade antibacteriana depende da absorção de luz ultravioleta. Sendo que a possibilidade da diminuição desta energia permitiria um aumento da sua atividade, sem a necessidade da exposição dos pacientes a esta faixa de comprimento de onda, associada a problemas de saúde como câncer de pele.

Desta forma, este trabalho tem como objetivo sintetizar compostos de ZnO visando aprimorar seu desempenho em posterior aplicação antibacteriana. Mais especificamente, pretende-se alterar o “*band gap*” efetivo das nanopartículas de ZnO ou criar estados de energia que promovam os elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) do material utilizando uma menor energia através de sua dopagem e co-dopagem com outros metais, promovendo, desta forma, uma ação antibacteriana mais eficaz e na faixa de luz visível. Em suma, este trabalho visa à síntese pelo método sol-gel de nanopartículas de ZnO, ZnO dopadas e co-dopadas com os metais Co, Cu e Ni que apresentem absorção e a emissão de fótons em diferentes regiões do visível, como indicativo de potencialização da atividade bacteriana das nanopartículas de ZnO e evitando a exposição das áreas tratadas por radiação ultravioleta.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 RESISTÊNCIA BACTERIANA: UMA CRISE MUNDIAL

As bactérias possuem capacidade de mutação de seu DNA como mecanismo de proteção contra agentes antimicrobianos, além disso, são capazes de transferir estes genes mutagênicos umas com as outras. Esta habilidade torna-se um problema à medida que as mutações não são acompanhadas do desenvolvimento de novas drogas e as comerciais tornam-se ineficazes [3].

Segundo publicação da Organização Mundial da Saúde - OMS (25 de fevereiro de 2017) diversas famílias de bactérias patógenas já alcançaram resistência aos antibióticos atuais em níveis alarmantes [2]. Conforme estimativa, a tuberculose causada por superbactéria já é responsável por duzentas mil mortes por ano, desconsiderando as mortes causadas por falta ou precariedade no tratamento. Este panorama se torna ainda mais preocupante se considerarmos outras superbactérias como as MRSA (*Methicillin-resistant Staphylococcus aureus*) que ocorrem principalmente em ambiente hospitalar e não possuem forma eficaz de combate, ocasionando quase sempre em morte [13]. Ainda, como consequência desta resistência, é previsto o surgimento de uma variedade de superbactérias que se tornarão incontroláveis e o ressurgimento crescente e alarmante de doenças outrora erradicadas (como tuberculose, febre tifoide, gonorreia, etc.), as quais, em um mundo globalizado, gerariam endemias e até mesmo pandemias.

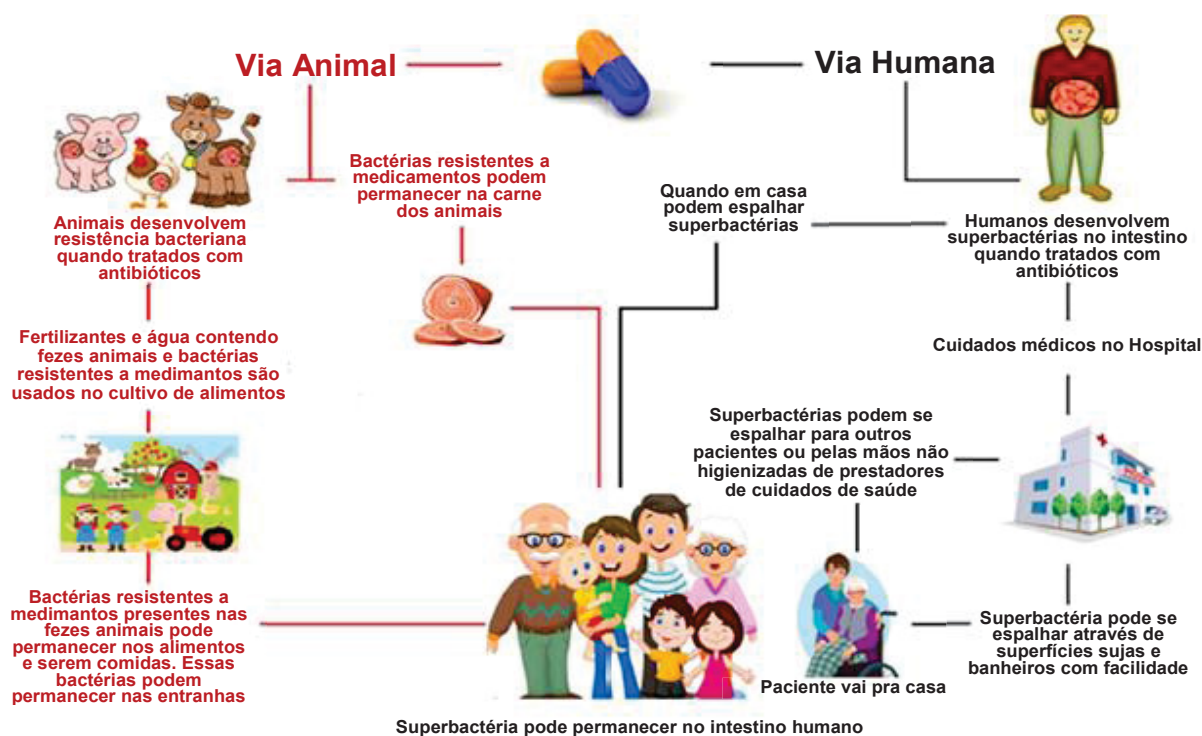
Dentre as bactérias que já alcançaram esse nível crítico de resistência e apresentam urgência no desenvolvimento de novos antibióticos de controle estão a *Acinetobacter baumannii*, *Pseudomonas aeruginosa*, e *Enterobacteriaceae* (que inclui *Klebsiella pneumonia*, *Escherichia coli*, *Enterobacter spp.*, *Serratia spp.*, *Proteus spp.*, *Providencia spp.*, *Morganella spp.*). Estas superbactérias representam patógenos capazes de causar mortes por infecções graves e encontram-se principalmente em ambientes hospitalares [2].

Estudos estimam que, se nenhuma providência for tomada, em 2050 chegaremos a 300 milhões de mortes causadas pela resistência bacteriana [13,14]. Desta maneira, fica evidenciada a urgência do desenvolvimento de novas drogas que apresentem atividade antimicrobiana e que possuam mecanismos de ação que impeçam a resistência.

2.2 MECANISMOS DE RESISTÊNCIA BACTERIANA

O desenvolvimento de superbactérias está relacionado ao uso de antibióticos, sendo que o uso indevido e exacerbado, bem como a automedicação, causam a morte parcial das populações bacterianas, com um aumento da taxa de mutações induzidas que geram resistência. Atualmente percebem-se diversos mecanismos que permitem esse cenário, podendo-se citar o alto uso de antibióticos pelas indústrias agropecuárias, a resistência causada pela excreção destes antibióticos na urina ou nas fezes, mesmo em baixas concentrações. Assim, alguns meios de desenvolvimento e espalhamento de superbactérias são descritos na Figura 1.

FIGURA 1 – MECANISMOS DE DESENVOLVIMENTO E ESPALHAMENTO DE SUPERBACTÉRIAS



FONTE: Adaptado de RATHER (2017) [15].

O desenvolvimento de resistência das bactérias é possível devido aos vários mecanismos de mutação celular, os quais são seguidos de mutações compensatórias que permitem a manutenção da célula bacteriana com esta mudança. Além disso, não é necessário que a bactéria tenha contato direto com o agente antibacteriano para que adquira resistência a este, pois pela simples troca de materiais genéticos entre bactérias (por transformação, transdução ou conjugação) há possibilidade de passagem destas mutações, ou seja, sem a necessidade de gerar células filhas,

acelerando o processo de espalhamento da resistência [3]. Um esquema dessas etapas de desenvolvimento e transferência das mutações de resistência (descrito acima) é apresentado na Figura 2.

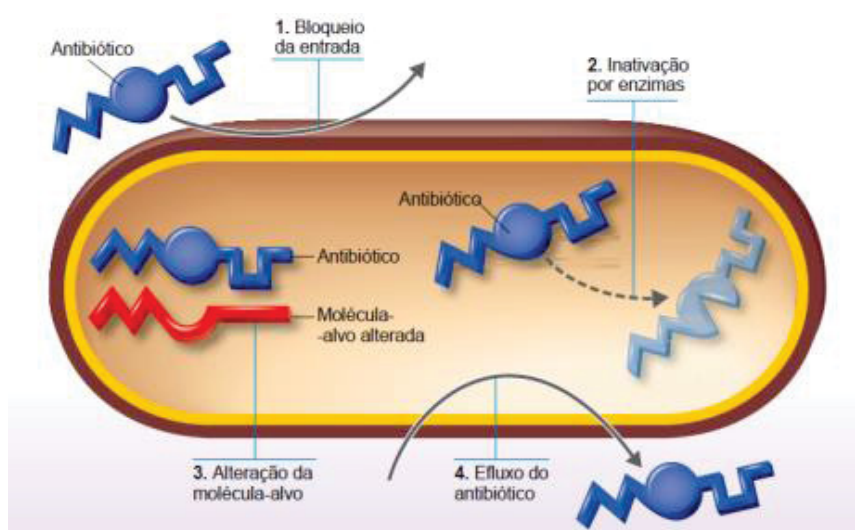
FIGURA 2 – ETAPAS NO DESENVOLVIMENTO DE RESISTÊNCIA BACTERIANA



FONTE: A autora (2018).

Um dos grandes problemas que gera a resistência bacteriana é o fato de os mecanismos de ação dos agentes antibacterianos serem limitados aos alvos, ou seja, o local e o mecanismo de sua ação. No entanto, o número de mecanismos pelos quais as bactérias se tornam resistentes aos antibióticos também é limitado, possibilitando, desta forma, o desenvolvimento de agentes antibacterianos cujo mecanismo de ação impossibilite mutações de resistência. A Figura 3 ilustra os quatro principais mecanismos de resistência a antibióticos desenvolvidos por células bacterianas e neste tópico será discutido como a utilização dos agentes antibacterianos propostos neste trabalho poderá evitar que estas mutações se desenvolvam.

FIGURA 3 – QUATRO PRINCIPAIS MECANISMOS DE RESISTÊNCIA A ANTIBIÓTICOS



FONTE: TORTORA (2012) [3].

No mecanismo 1 o bloqueio da entrada do antibiótico ocorre pela alteração parcial da estrutura da parede celular e seus apêndices, este tipo de mutação acarreta

na inativação de moléculas grandes e no impedimento da entrada destas na célula, impossibilitando sua interação com a molécula alvo. No entanto, neste trabalho pretende-se sintetizar pequenas nanopartículas inorgânicas que podem agir na parede celular, assim este mecanismo seria impedido [3].

No mecanismo 2 a inativação por enzimas ocorre quando o agente antibacteriano é destruído ou desativado por enzimas modificadas pela bactéria. No entanto, este mecanismo afeta principalmente antibióticos que são extraídos ou produzidos a partir de produtos naturais, como por exemplo, as penicilinas. Porém este pode afetar moléculas orgânicas sintéticas igualmente, ou neutralizando-as de outras formas. Um exemplo marcante deste mecanismo de resistência são as MRSA, citadas no tópico 2.1. A possibilidade desta resistência a esta classe de agentes antibióticos torna ainda mais atraente a utilização de compostos inorgânicos em vez de moléculas orgânicas naturais ou sintéticas [3].

No mecanismo 3 a alteração da molécula-alvo ocorre quando grandes ou pequenas mutações acontecem no sítio fazendo com que o antibiótico não consiga mais interagir com seu local de atuação. Essas pequenas mutações podem ocorrer sem desenvolver alterações significativas nas funções celulares da bactéria, não sendo necessárias muitas mutações compensatórias, tornando este tipo de mutação o mais preocupante. Como exemplo, embora a MRSA tenha desenvolvido resistência pelo mecanismo 2 foi o mecanismo 3 que permitiu que esta ascendesse. Nota-se que os compostos de ZnO de interesse deste trabalho não possibilitam o desenvolvimento deste tipo de mutação uma vez que sua ação antibacteriana não necessita de molécula-alvo [3,16].

Por fim, no mecanismo 4 o efluxo do antibiótico ocorre quando a molécula do antibiótico é rapidamente ejetada da célula bacteriana sem conseguir agir nesta. Este mecanismo é de difícil ação em nanopartículas inorgânicas tão pequenas, e mesmo que o fosse, não impediria a ação dos compostos de ZnO (materiais de interesse deste estudo) uma vez que sua principal ação é a destruição da parede celular bacteriana, não sendo desta forma necessária sua penetração na mesma [3,16].

Considerando o acima citado, pode-se concluir que apesar dos complexos mecanismos de mutações de resistência bacteriana, os compostos de interesse deste trabalho não seriam alvo de nenhuma delas, tornando-se excelentes candidatos a princípios ativos de antibióticos.

2.3 NANOPARTÍCULAS

Por definição nanopartículas são partículas que possuem uma dimensão crítica de 1 a 100 nm. Este tamanho diminuto confere características diferenciadas, em relação ao mesmo composto na escala micrométrica, que vão desde a amplificação de uma característica de interesse, bem como a presença de características únicas [17]. A diminuição do tamanho das partículas proporciona, assim, o alargamento do “*gap*” de energia (ou “*band gap*”) e, portanto, as propriedades óticas e elétricas do material são alteradas, ampliando a sua aplicabilidade [12].

2.4 NANOPARTÍCULAS COMO AGENTES ANTIMICROBIANOS

Uma pluralidade de partículas e nanopartículas de óxidos de metais, metais e metais coloidais exibem atividade antimicrobiana, destacando-se em ordem crescente de atividade a prata coloidal (Ag), o óxido de zinco (ZnO), o óxido de cobre (CuO) e o óxido de ferro III (Fe₂O₃) [5]. Outros compostos que possuem ação antibacteriana individual ou associados são o óxido de titânio (TiO₂) e o óxido de níquel (NiO). O NiO foi recentemente testado apresentando resultados razoáveis em relação a sua ação antimicrobiana, porém promissores para a citotoxicidade de células cancerígenas [18].

Infelizmente, embora as nanopartículas de Ag tenham ação mais pronunciada são relativamente mais caras (quando comparada aos compostos de ZnO) e quando oxidada na forma de Ag₂O perde sua atividade antimicrobiana e passa a ser citotóxica. Esta oxidação é um processo natural que ocorrerá caso a partícula de prata metálica ou coloidal não seja estabilizada, tornando mais atrativa à utilização de partículas de óxido de metais [5].

Uma revisão da atividade de diferentes metais e óxidos de metais descrevendo seu mecanismo é apresentada na Tabela 1.

TABELA 1 – Nanometais comumente usados como agente antimicrobiano, seus mecanismos de ação e características.

Tipo das nanopartículas	Mecanismo proposto para ação antimicrobiana	Principais características como agente antimicrobiano	Principal fator que influencia a atividade antimicrobiana
-------------------------	---	---	---

Nanopartículas de Ag	Liberação de íons; indução de poços e lacunas na membrana bacteriana; interação com grupos dissulfureto ou sulfidrilo de enzimas que levam à interrupção dos processos metabólicos. O DNA perde sua capacidade de replicação e o ciclo celular para na fase G ₂ / M devido ao dano do DNA (no caso de Ag ₂ O)	Alta atividade antimicrobiana contra bactérias e bactérias resistentes a medicamentos, atividade antifúngica em patógenos de plantas fúngicas produtoras de esporos, alta estabilidade, não toxicidade.	Tamanho e forma das partículas.
Nanopartículas de ZnO	Geração de ERO* na superfície das partículas; liberação de íons de zinco, desfuncionalização da membrana; e internalização de nanopartículas na célula.	Atividade fotocatalítica; alta estabilidade; efeitos bactericidas em bactérias Gram-positivas e Gram-negativas; atividade antibacteriana contra esporos que são resistentes a alta temperatura e alta pressão.	Tamanho da partícula e concentração.
Nanopartículas de TiO ₂	Estresse oxidativo através da geração de ERO; peroxidação lipídica que aumenta a fluidez da membrana e perturba a integridade celular.	Propriedades fotocatalíticas adequadas; alta estabilidade; Antifúngico eficaz para cepas resistentes ao fluconazol.	Estrutura, forma e tamanho do cristal.
Nanopartículas de Au	Anexação dessas nanopartículas à membrana, o que altera o potencial da membrana e, em seguida, provocam a diminuição do nível de ATP; e inibição da ligação do tRNA ao ribossomo.	Não toxicidade, não induzindo qualquer processo relacionado à ERO; alta capacidade de funcionalização, efeitos polivalentes; facilidade de detecção; atividade fototérmica.	Rugosidade e tamanho de partícula.
Nanopartículas de Si	Influenciando as funções celulares, como diferenciação celular, adesão e espalhamento.	Não toxicidade; estabilidade.	Tamanho e forma da partícula.
Nanopartículas de CuO	Passagem de nanopartículas pela membrana celular das bactérias e, em seguida, danificando as enzimas vitais das bactérias.	Eficaz contra bactérias Gram-positivas e Gram-negativas; alta estabilidade; atividade antifúngica.	Tamanho da partícula e concentração.
Nanopartículas de MgO e CaO	Danificando a membrana celular e causando o vazamento do conteúdo intracelular e a morte das células bacterianas.	Eficaz contra bactérias Gram-positivas e Gram-negativas; alta estabilidade; baixo custo; disponibilidade.	Tamanho da partícula, pH e concentração.

FONTE: Adaptado de DIZAJ *et al.* (2014) [19].

*espécies reativas de oxigênio.

Um estudo recente indicou a eficiência de nanopartículas de ZnO na inibição do crescimento bacteriano de cepas das bactérias *methicillin-sensitive S. aureus* (MSSA), MRSA e *methicillin-resistant S. epidermidis* (MRSE), sendo um agente bactericida eficaz que não foi afetado pelos mecanismos de resistência à drogas da

MRSA e MRSE [20], demonstrando assim quão auspiciosa é a utilização destas nanopartículas como ativo de antibióticos comerciais, principalmente para ambientes com elevada presença de resistência, como hospitais e na indústria agropecuária.

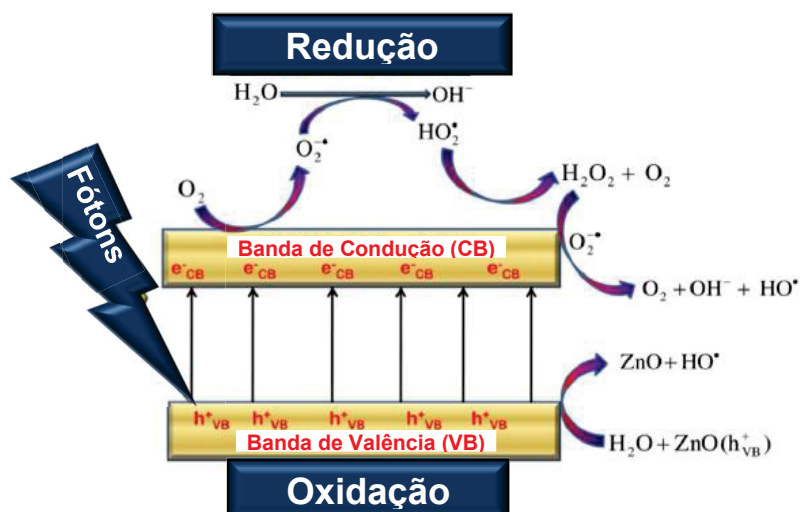
Portanto, conclui-se que dentre os compostos metálicos apresentados destaca-se por sua elevada ação antimicrobiana e não toxicidade as nanopartículas de ZnO, sendo que estas ainda apresentam alta estabilidade, baixo custo, ação antibiótica em bactérias Gram-negativas e Gram-positivas.

2.5 NANOPARTÍCULAS DE ZnO

As nanopartículas de ZnO são muito estudadas devido às suas propriedades ótica, eletrônicas e morfológicas [21], principalmente em decorrência à sua alta estabilidade mecânica e térmica, alta excitação livre da energia de ligação (60 meV), o que permite emissão a temperatura ambiente, e ao seu “*band gap*” de 3,37 eV [7,8,10–12]. No entanto, este “*band gap*” não é imutável, sendo que, por exemplo, um valor maior de 3,65 eV foi obtido para nanopartículas de aproximadamente 10 nm [22].

Assim, conforme já apresentado no tópico 2.4, a atividade antimicrobiana dos metais, e especificamente dos compostos de ZnO, está associada aos seu “*gap*” de energia, sendo que quanto mais baixa a energia maior a sua atividade fotocatalítica e, por conseguinte maior a formação de espécies reativas de oxigênio (ERO), sendo que os mecanismos destas são apresentados na Figura 4 [23–25]. Nos quais elétrons excitados (da banda de valência para a banda de condução) pela absorção de energia luminosa (fótons) promovem reações com os compostos de oxigênio produzindo espécies reativas de oxigênio (ERO), como por exemplo, o ânion radical superóxido ($O_2^{\cdot-}$), o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), e o radical hidroxila (HO^{\cdot}).

FIGURA 4 – PRODUÇÃO FOTO-INDUZIDA DE ESPÉCIES REATIVAS DE OXIGÊNIO POR COMPOSTOS DE ZnO



FONTE: Adaptado de KUMAR (2017) [16].

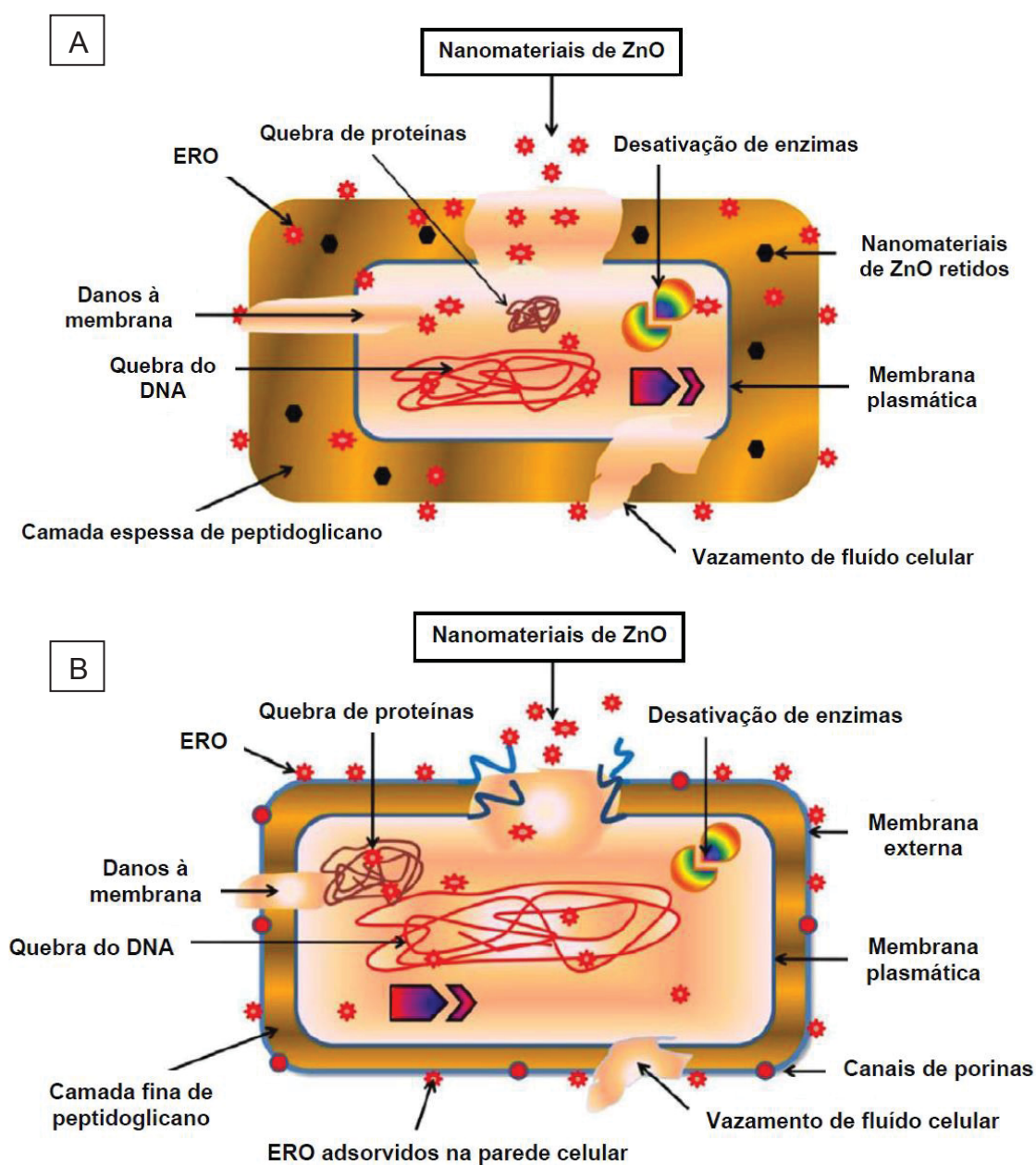
Ainda, conforme os dados para o ZnO na Tabela 1, os principais fatores que afetam a ação antimicrobiana das nanopartículas são o tamanho das partículas e sua concentração. Em relação ao tamanho das nanopartículas optou-se pela faixa de 10-50 nm, pois é a faixa que apresenta maior atividade antimicrobiana. No entanto, nanopartículas com diâmetros superiores ou iguais a 60 nm apresentaram citotoxicidade pronunciada de células cancerígenas de fígado, próstata, mamas, melanomas e gliomas, demonstrando que sua presença não ocasionaria em desvantagem, embora esta aplicação não seja objetivo do presente estudo [16].

Contudo, apesar da atividade antibacteriana estar mais associada aos parâmetros acima citados, o "*band gap*" das nanopartículas ZnO pode ser afetado igualmente por sua morfologia, sua matriz, ligantes, defeitos de superfície, e ainda, pelo grau de agregação das partículas. Sendo esperada a diminuição do seu "*gap*" de energia e aumento da atividade bacteriana para nanopartículas menores, menos aglomeradas e cristalinas. Portanto, estas características foram definidas como parâmetros-alvo para as nanopartículas sintetizadas neste trabalho, desejando-se ainda que estas apresentem uma morfologia pseudoesférica a fim de facilitar a sua interação com a célula bacteriana [5,26].

Em relação à atividade bactericida, além dos fatores químicos e físicos acima citados, influenciam igualmente fatores de ordem biológica, como os tipos de cepas bacterianas, o método aplicado para explorar a atividade antimicrobiana e as características do envelope da parede celular das bactérias testadas [16]. Desta forma, a fim de englobar o máximo de bactérias possíveis e obter um teste mais

abrangente da atividade antibacteriana das nanopartículas produzidas, diversas cepas de bactérias e diferentes métodos de análise deverão ser testados tanto para bactérias Gram-negativas (maioria das bactérias patogênicas) como para Gram-positivas, as quais são diferenciadas pela estrutura de suas paredes celulares. Assim, os principais danos causados em ambas as células bacterianas pela produção de espécies reativas de oxigênio pela reação fotocatalítica do ZnO são descritos na Figura 5.

FIGURA 5 – DANOS CAUSADOS PELAS ESPÉCIES REATIVAS DE OXIGÊNIO AS CÉLULAS BACTERIANAS: A) GRAM-POSITIVA, B) GRAM-NEGATIVA



FONTE: Adaptado de KUMAR (2017) [16].

Assim, um resumo do principal mecanismo de atividade antibacteriana dos compostos de óxido de zinco, na qual um movimento eletrônico gera espécies reativas de oxigênio por foto-indução (Figura 4) as quais produzem o estresse oxidativo da célula bacteriana (Figura 5) e futura morte celular é apresentado na Figura 6 abaixo.

FIGURA 6 – PRINCIPAL MECANISMO DE ATIVIDADE BACTERIANA DOS COMPOSTOS DE ZnO



FONTE: A autora (2018).

Importa ressaltar que, embora existam vários mecanismos ligados à morte celular bacteriana pelos compostos de ZnO, estes são seletivos para células procariontes (ex.: células bacterianas Gram-positivas e Gram-Negativas) e células mutagênicas (cancerosas), as quais não possuem mecanismos de defesa suficientes para evitar os danos causados por estes (sobretudo pela formação das espécies reativas de oxigênio). Já as células eucariontes sadias (células humanas e animais) possuem mecanismos antioxidantes (enzimáticos) de defesa que as protegem de quaisquer danos passíveis de serem gerados pelos compostos de ZnO (principalmente pelas ERO) [3,27].

2.6 NANOPARTÍCULAS DE ZnO DOPADAS

A manipulação do “*band gap*” e a criação de estados entre as bandas de valência e de condução que permitam a promoção de elétrons nas nanopartículas de ZnO é possível pela sua mudança microestrutural e dopagem. Vários autores estudaram esta alteração em função das condições e rotas de produção, no entanto, pouca variação nos valores do *gap* é observada, sendo muito próximas de 3,37 eV [28,29]. Neste ponto, a dopagem mostra-se uma maneira eficiente de modificação do “*band gap*”, tendo influências tanto para o aumento como para diminuição do mesmo e, em casos de dopagem, observa-se que a rota torna-se importante variável no valor deste.

Ainda, dentre as citadas acima, a dopagem e co-dopagem de nanopartículas altera mais fortemente seu “*gap*” de energia (“*band gap*”). Cita-se, com metais utilizados como dopantes, Al, Ag, V, Mo, Ga Cu, In, Mn, Ni, Co, etc [30–36].

Em nanopartículas de ZnO dopadas com Ni foram observadas mudanças no *gap* de energia para valores de 3,05; 3,01; 2,97; 2,83; 2,37; 1,4 eV (bandas largas ou mais de um pico), dependendo da rota e quantidade de dopante aplicada. Desta forma, podemos inferir que a dopagem com o níquel pode provocar uma queda drástica no “*band gap*” do composto [8,37–42].

A mesma diminuição é observada para dopagens feitas com Cu, com valores de 2,99 eV para ZnO dopado em comparação com 3,27 eV para a nanopartícula não dopada, calculados pela relação de Tauc [43]. Ainda, valor de 3,32 eV foi obtido em uma banda larga por espectroscopia UV-Vis. Resultado semelhante foi apresentado no mesmo artigo para ZnO co-dopado com Ni e Cu (4% em mol) [44].

Outros valores obtidos para a co-dopagem Ni, Cu são 3,59 eV e 3,65 eV para a nanopartícula sem Ni [35]. Ainda, a relação com a microestrutura é evidenciada pelo alto “*band gap*” obtido para $\text{Zn}_{0.96}\text{Ni}_{0.04}\text{O}$ (3,65 eV), e seu aumento com a concentração de Cu (3,83 eV), medida realizada por espectroscopia de UV-Vis [45].

Embora seja demonstrado o leve aumento do “*band gap*” para Co-ZnO com o aumento da concentração de Co (5% de Co – 3,30 eV) em relação ao ZnO sem dopante (3,22 eV), com medidas feitas por espectroscopia UV-Vis e “*band gap*” calculado pela relação de Tauc [12]. Este leve aumento indica que este pode ser utilizado como regulador do “*band gap*” quando na presença de outro dopante [46].

Nanopartículas de Ni,Co-ZnO foram pouco investigadas até o momento. Porém, estudos com o uso de pelo menos uns destes átomos (Ni ou Co) como filmes nanoparticulados em matriz macroscópica de ZnO cresceu muito nos últimos anos. Como exemplo, o uso de ambas as nanopartículas (Ni e Co) suportadas em uma matriz de ZnO como catalisador de reação de reforma a vapor de etanol para a produção de hidrogênio. Os resultados deste estudo indicam que a presença de nanopartículas de Co causaram a retirada do oxigênio da matriz de ZnO, causando vacâncias [47]. Outros estudos apresentaram estas vacâncias de oxigênio em nanopartículas de ZnO co-dopadas como fator importante nas propriedades ferromagnéticas do composto, relacionando as vacâncias com o aumento da concentração do dopante Co [46]. Estas propriedades ferromagnéticas são importantes quando os compostos são utilizados como semicondutor magnético

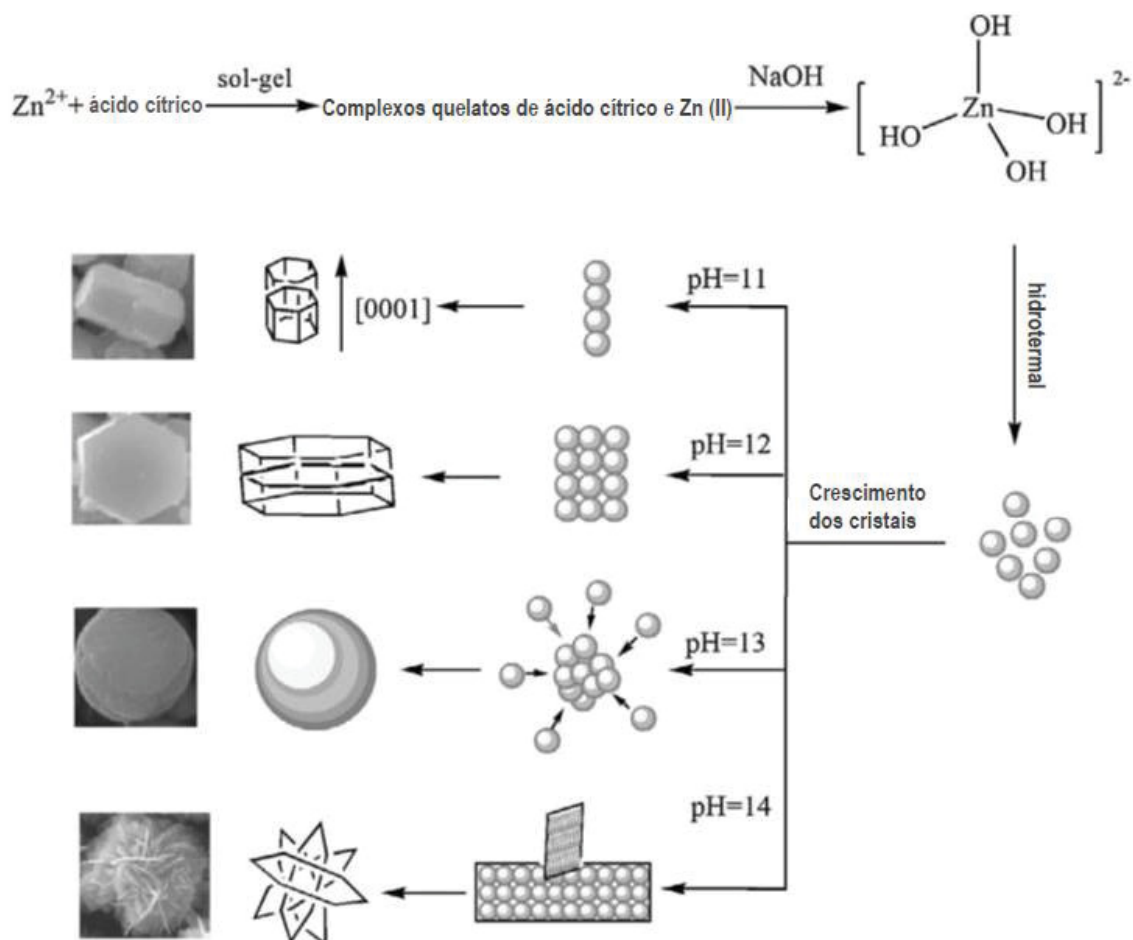
diluído (DMS) e auxiliam na atividade antibacteriana [48,49]. Ainda, considerando que a dopagem com Co, sendo este um doador de nível raso, introduz níveis de energia próximos da banda de valência ou de condução que podem ser ionizados facilmente usando menos energia, e o Ni, que é um doador de nível profundo, que introduz níveis de energia profundos dentro do *gap* do ZnO que aprisionam portadores de carga, a combinação destes dois tipos de modificações da estrutura eletrônica do ZnO poderia gerar uma diminuição da energia necessária para promoção eletrônica, de modo a aumentar a atividade fotocatalítica do composto. Esta diminuição foi observada por Romeiro (2015) para ZnO co-dopado com Ni e Co, onde um “*band gap*” de 2,1 eV (medido por Fotoluminescência) foi obtido, porém com nanopartículas com alta distribuição de tamanho (síntese por co-precipitação) [50–52].

Em suma, dentre os dopantes descritos pela literatura para as nanopartículas de ZnO, o Cu e o Ni se destacam por proporcionar, dentre os estudos analisados, a maior redução do “*band gap*”, desta forma, justificando sua utilização neste trabalho. De igual modo, a utilização do Co é justificada pelo pequeno aumento que este proporciona na absorção de luz do ZnO. Portanto, neste trabalho, se almeja um “*band gap*” ajustável do ZnO dependendo da concentração de Cu ou Ni, e a modulação desta absorção pela adição do Co como co-dopante, ou ainda, gerar estados intermediários pela banda de defeitos entre a banda de valência e de a condução a fim de promover os elétrons com uma menor energia.

2.7 MÉTODO SOL-GEL

As nanopartículas de ZnO podem ser produzidas em diversas morfologias e vários estudos são realizados a fim de entender a relação entre esta característica e os diversos fatores que afetam a sua síntese. Um exemplo de resultado é mostrado na Figura 7, na qual pode-se perceber algumas das morfologias e sua dependência com a variável de reação pH. Outros fatores que alteram a morfologia das nanopartículas produzidas são a metodologia de síntese escolhida, os reagentes utilizados, o tempo e a temperatura de reação, etc.

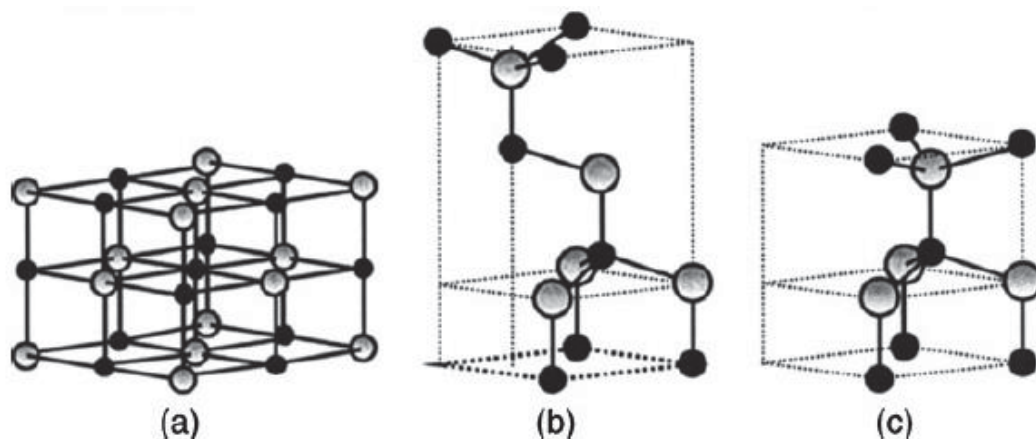
FIGURA 7 – MACROESTRUTURA OBTIDA PARA O ZnO COM DIFERENTES CONDIÇÕES DE SÍNTESE



FONTE: Adaptado de ZHAO (2014). [53]

Dependendo das condições de reação a estrutura cristalina do ZnO pode corresponder à estrutura Wurtzita com um sistema hexagonal com grupo espacial P6₃mc e parâmetros de rede a igual a 3,24982 Å e c igual a 5,20661 Å (JCPDS PDF n° 000-36-1451 – Anexo A), à estrutura sal-gema (cúbica), ou à estrutura blenda de óxido de zinco com estrutura cristalina cúbica (JCPDS PDF n° 77-191 – Anexo C), apresentadas na Figura 8 [54,55].

FIGURA 8 – ESTRUTURAS CRISTALINAS DO ZnO: A) SAL-GEMA; B) BLENDA; E C) WURTZITA.



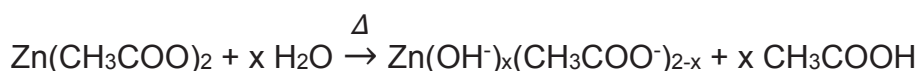
FONTE: ESPITIA (2012). [54]

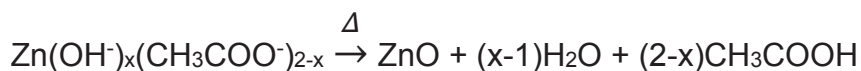
A cristalinidade, dentre os diversos fatores químicos e físicos que influenciam a atividade fotocatalítica (visando à aplicação antibacteriana) dos sólidos, é um dos mais importantes e, portanto, espera-se neste trabalho que o método de síntese permita a produção de nanopartículas de ZnO cristalinas e com sistema hexagonal (confirmada pelos padrões de SAED) [23,56].

Diversos métodos são propostos na literatura para a síntese de nanopartículas de ZnO dopado e não dopado. Dentre eles podem ser citados: precipitação direta, decomposição por vapor químico, spray pirólise, rota eletroquímica, hidrólise térmica, processo hidrotérmico e sol-gel [12,57,58].

O método sol-gel é uma rota de síntese de materiais na qual um precursor é dissolvido a fim de formar uma suspensão coloidal, denominada sol, e a partir da coalescência das partículas com o tempo ou por adição de reagentes a fase gel. Embora tradicionalmente a formação de um sol ocorra através da hidrólise (geralmente utilizando um catalisador ácido ou básico) e condensação de precursores de alcóxidos metálicos, um sol pode ser de forma mais ampla definido como uma suspensão coloidal, englobando uma gama maior de sistemas [59].

Em sua maioria as rotas sol-gel propostas para a síntese de nanopartículas de ZnO utilizam adaptações de metodologias de hidrólise catalisadas por uma base (geralmente o NaOH) ou por um ácido (geralmente o ácido cítrico), sendo que uma reação geral para um sol-gel utilizando o precursor acetato de zinco (utilizado neste trabalho) em catálise básica é exemplificada a seguir [21,28,53,60–65].

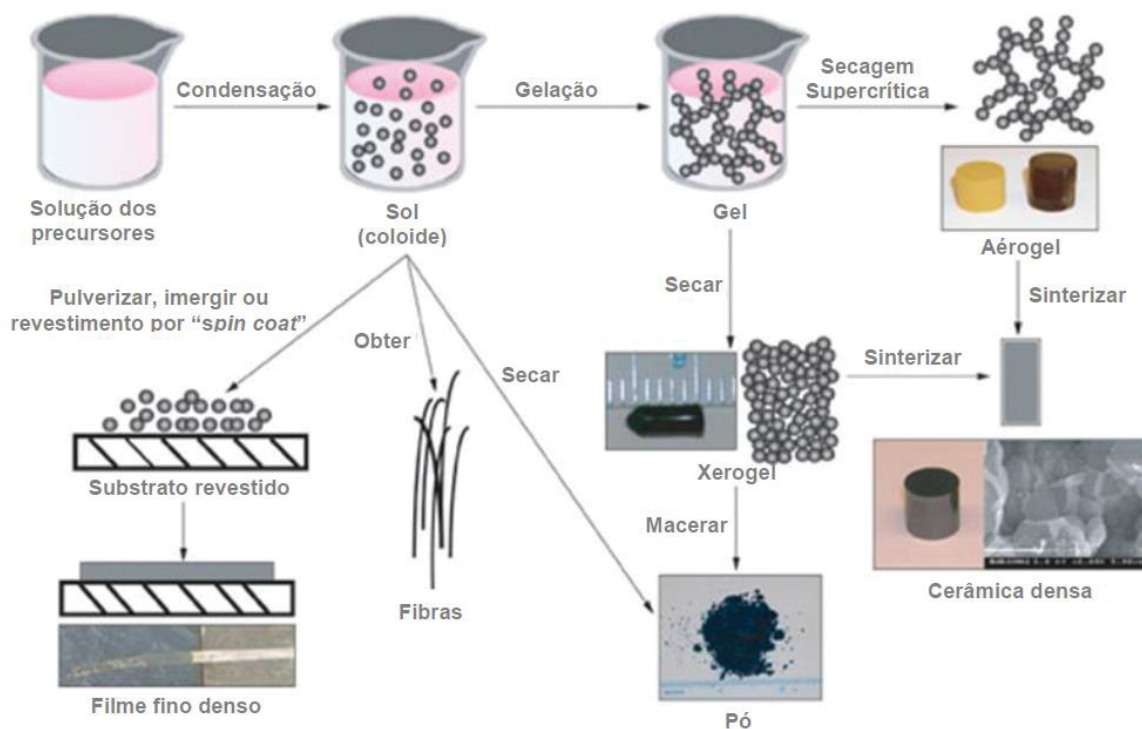




No entanto, a fim de reduzir a quantidade de resíduo gerado pela neutralização do meio após a síntese, e, na tentativa de diminuir possíveis impurezas dos resíduos da reação, neste trabalho optou-se por realizar a reação em meio aquoso e por não utilizar catalisador (ácido ou básico), realizando a reação em um pH neutro de 6 (resultante da mistura dos precursores dos compostos de ZnO sintetizados), o que constitui em um possível aperfeiçoamento do processo de síntese destes.

A Figura 9 descreve as diferentes sínteses pela rota sol-gel e as diversas formas de materiais produzidos (fibras, pós, cerâmicas densas, filmes finos).

FIGURA 9 – FLUXOGRAMA DO PROCESSO SOL-GEL



FONTE: Adaptado de RATH (2005). [66]

Este método vem sendo amplamente utilizado na produção de materiais nanocristalinos e nanoparticulados devido ao seu baixo custo, baixa temperatura de cristalização, alta qualidade da superfície produzida, pela produção de grandes quantidades de nanopartículas e, principalmente, devido ao controle da microestrutura das nanopartículas proporcionado pela possibilidade de controlar as variáveis da

reação por este método [57,67]. Ainda, uma vantagem deste processo é a possibilidade de produção de materiais de formatos diversos, como fios, pós, filmes e fibras [66].

Os principais fatores que afetam a microestrutura e as propriedades de nanopartículas produzidas pelo método sol gel são: pH, solventes, reagentes e suas propriedades, concentração dos reagentes, temperatura de secagem e calcinação, tempo de secagem, calcinação e formação do gel, viscosidade da solução, sequências de adição dos reagentes e aditivos, como agentes quelantes ou complexantes, estabilizantes, tensoativos [7,29,68–70].

Um agente estabilizante (quelante, complexante, tensoativo,...) é geralmente adicionado a solução a fim de aumentar o controle microestrutural das nanopartículas e, evitar o “amadurecimento de Ostwald”, no qual em uma solução partículas menores redissolvem e precipitam sobre partículas maiores ocasionando em um crescimento do tamanho das partículas, [12,46,71–73]. Assim, este trabalho propõe como novidade a reação pelo método sol-gel utilizando monoetilenoglicol como agente estabilizante. Este foi escolhido como uma alternativa ao polietilenoglicol, mais amplamente utilizado, esperando-se que com a diminuição da cadeia carbônica o resíduo orgânico gerado na calcinação seja igualmente diminuído.

3 OBJETIVOS

3.1.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo principal avaliar a alteração do “*band gap*” (faixas de emissão no visível) das nanopartículas de ZnO através de sua dopagem e co-dopagem com Ni, Cu e Co visando futura aplicação antibacteriana.

3.1.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos do trabalho são:

- a) Sintetizar e caracterizar nanopartículas de ZnO obtidas pelo método sol-gel analisando diferentes condições de síntese (tempo e temperatura de reação, tempo de calcinação e sequência de adição dos reagentes).
- b) Através do estudo dos parâmetros de reação estabelecer a condição padrão que será utilizada nas sínteses subsequentes.
- c) Sintetizar e caracterizar nanopartículas de ZnO dopadas com diferentes concentrações de Ni, Co e Cu individualmente (Ni-ZnO, Co-ZnO e Cu-ZnO) obtidas pelo método sol-gel estabelecido como padrão.
- d) Sintetizar e caracterizar nanopartículas de ZnO co-dopadas com Ni e Cu (Ni,Cu-ZnO), e com Ni e Co (Ni,Co-ZnO) pelo método sol-gel estabelecido como padrão.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Os reagentes e solventes utilizados (Tabela 2) possuem grau comercial ou analítico, sendo que estes foram aplicados sem nenhum tratamento prévio.

TABELA 2 – Lista de solventes e reagentes utilizados.

Composto	Símbolo	P.M. (u)	Marca	Pureza	Validade
Acetato de Zinco Dihidratado	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	219,51	NEON	99,5%	02/2020
Acetato de Níquel (II) Tetra hidratado	$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	248,84	Sigma-Aldrich	98%	09/2021
Acetato de Cobalto (II) Tetra hidratado	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	249,08	Synth	99,0%	07/2020
Acetato de Cobre (II) monohidratado	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	199,65	ALPHATEC	99%	04/2022
Etilenoglicol-mono	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	62,07	Sigma-Aldrich	99,5%	03/2024
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	46,07	NEON	99,8%	01/2021
			BIOTEC	99,5%	06/2017
Isopropanol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	60,10	NEON	99,79%	04/2021

FONTE: A autora (2018).

*P.M. – Peso molecular.

4.2 EQUIPAMENTOS

Os equipamentos de pequeno porte utilizados no processo de síntese são descritos na Tabela 3.

TABELA 3 – Equipamentos utilizados no processo de síntese.

Equipamento	Marca	Modelo	Características
Balança analítica	Bel Engineering	U Mark 250 ^a	Precisão: 0,0001g
Agitador magnético	Logen	Stirrer Hot Plate 300	Controle de agitação e aquecimento
Centrífuga	DAIKI	80B	Velocidade: 0-4000 rpm
Estufa	Sterilifer	SX-450 DTME	Temperatura de até 200°C; resolução de $\pm 1^\circ\text{C}$
Estufa	QUIMIS	Q317M	Temperatura de até 300°C; resolução de $\pm 5^\circ\text{C}$

FONTE: A autora (2018).

4.3 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO

As nanopartículas de ZnO foram sintetizadas por uma nova metodologia de síntese sol-gel em sistema aberto.

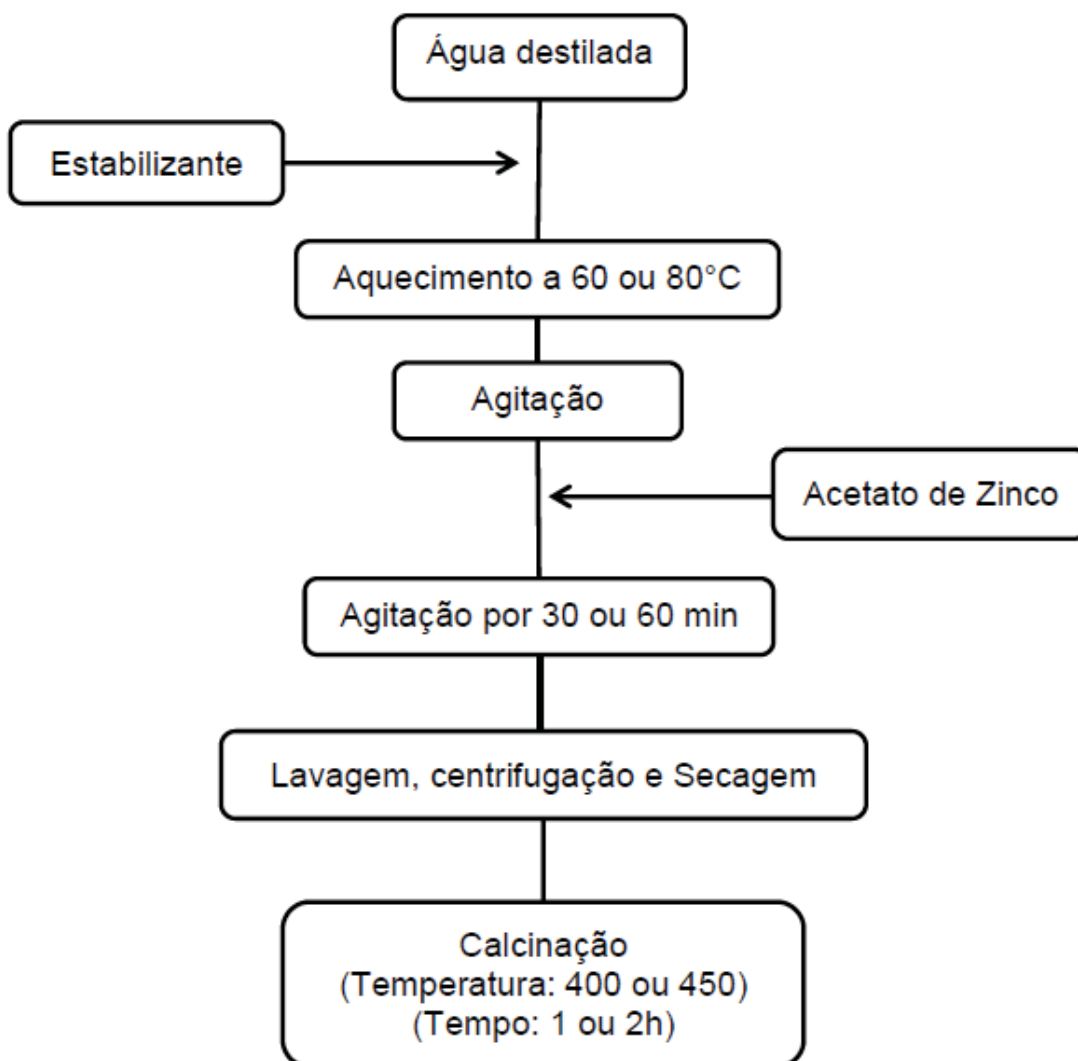
Em um béquer de 500 mL adicionou-se 200 mL ou 100 mL de água destilada e 5 ou 10% (em relação ao volume de água) de monoetilenoglicol como agente estabilizante, estes foram aquecidos com agitação magnética (testadas as temperaturas de 60 e 80°C). Em seguida foi adicionado o acetato de zinco dihidratado na concentração de aproximadamente 0,1 mol/L. O pH da solução se manteve em 6 (pH resultante da mistura dos precursores dos compostos de ZnO sintetizados), já os tempos de reação testados foram de 30 min e 1h, sendo seu início marcado pela adição do último reagente e o seu fim pela retirada do aquecimento e centrifugação. O precipitado produzido foi centrifugado por 40 min a 3500 rpm, lavado com álcool isopropílico (ou etanol) e secos a 60°C em estufa. Após secagem, este foi calcinado em mufla em temperatura de 400 ou 450°C por 1h ou 2h, dependendo da reação. As nanopartículas sintetizadas foram ainda maceradas com almofariz e pistilo de ágata. Desta forma, as condições de reação utilizadas estão descritas na Tabela 4 e o fluxograma explicativo da reação na Figura 10.

TABELA 4 – Condições de reação.

Rota	Etilenoglicol (%)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Temperatura de calcinação (°C)	Tempo de calcinação (h)	Observação
1A	5	80	60	400	1	Máximo em tempo
2A	5	60	30	400	1	Mínimo em temperatura
3A	5	80	30	400	1	Modificação da sequência de adição do estabilizante Analisada por TGA-DSC
3B	5	80	30	400	2	
3C	5	80	30	400	1	
3D	5	80	30	400	1	
4A	10	80	30	450	1	Máximos em porcentagem de etilenoglicol
4B	10	80	30	400	2	
6A	0	80	30	400	1	

FONTE: A autora (2018).

FIGURA 10 – FLUXOGRAMA DA SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE ZnO



FONTE: A autora (2018).

A nomenclatura dos sólidos produzidos seguiu o padrão apresentado abaixo.

Np ZnO - 1A

Onde:

Np - indica a formação de nanopartículas.

ZnO - indica o composto a ser produzido.

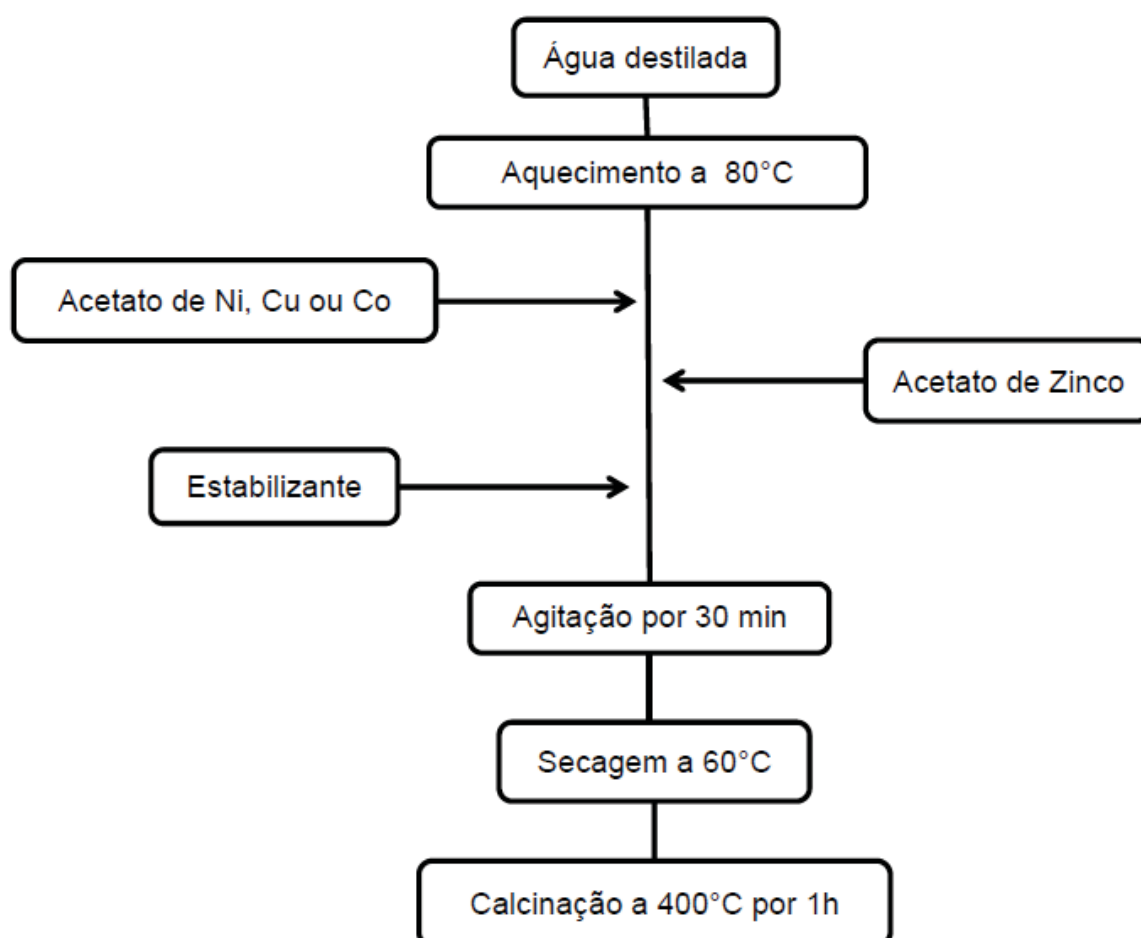
1 - indica a rota de síntese utilizada.

A - indica a sequência de sínteses seguindo a mesma rota, no entanto indica apenas que os parâmetros de síntese foram mantidos, podendo ser diferenciados em relação à calcinação e ordem de adição dos reagentes por exemplo.

4.4 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO DOPADAS

A melhor condição experimental obtida para a produção das nanopartículas de ZnO (Np ZnO-3C) foi utilizada no preparo das nanopartículas de ZnO dopadas, sendo que as dopagens foram testadas com três diferentes metais de transição, no caso Ni, Cu e Co, e para cada um dos metais foram testadas cinco diferentes concentrações, 1, 2, 5, 10, 20% em mols do metal em relação aos mols de Zn em solução. Estas porcentagens foram definidas a fim de verificar a influência da concentração dos precursores na cinética da reação de incorporação dos metais na rede, e a influência das diferentes porcentagens incorporadas nas características morfologia, cristalinidade e emissão de luz dos compostos produzidos. Um resumo do processo empregado é descrito na Figura 11, sendo que para a nanopartículas dopadas com Ni uma síntese onde o acetato de zinco é adicionado antes do acetato de Ni foi realizada, originando os sólidos Np (X%) Ni-ZnO-2A.

FIGURA 11 – FLUXOGRAMA DA SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE ZnO DOPADAS



FONTE: A autora (2018).

A nomenclatura dos sólidos produzidos seguiu o padrão apresentado abaixo.

Np (X%) M- ZnO - 1A

Onde:

Np - indica a formação de nanopartículas.

(X%) – indica a percentagem molar do metal (M) em relação ao número de mols de Zn utilizados durante a síntese, não significando, portanto, a percentagem real incorporada.

M - indica o metal dopante, seja Ni, Cu ou Co.

ZnO - indica o composto a ser produzido.

1 - indica a rota de síntese utilizada.

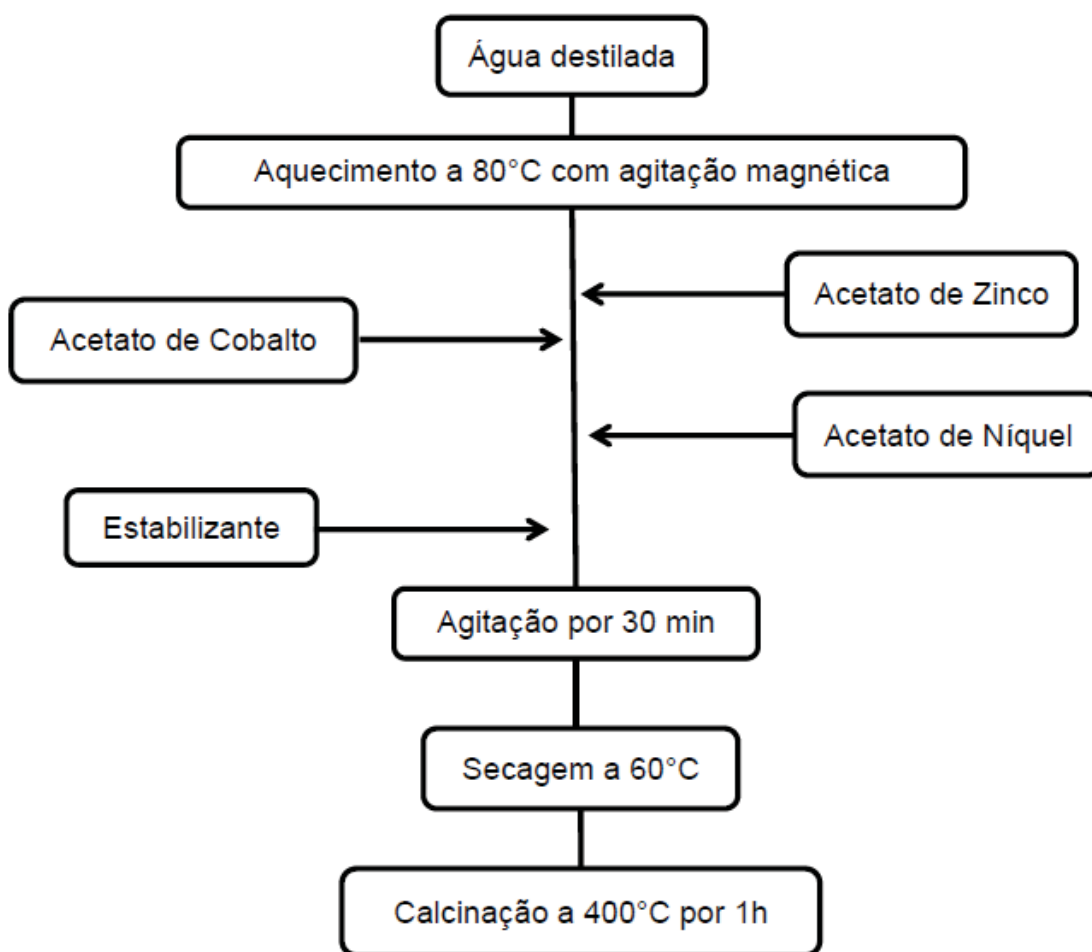
A - indica a sequência de sínteses seguindo a mesma rota, no entanto indica apenas que os parâmetros da rota de síntese foram mantidos, podendo ser diferenciados em relação à calcinação e a ordem de adição dos reagentes, por exemplo.

4.5 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO CO-DOPADAS

A síntese de uma condição de co-dopagem do ZnO com Co e Ni foi realizada seguindo as condições experimentais utilizadas na dopagem. Sendo que o acetato dos metais foi adicionado ao meio reacional na seguinte sequência: primeiro o acetato de Zn, seguido do de Co e por fim o de Ni, com uma relação em mols de metal de 100%, 1% e 2% respectivamente. Estas porcentagens foram definidas a fim de obter uma dopagem máxima de 5% (considerando a soma dos metais), sendo esta considerada suficiente para alterar o *gap* do composto produzido sem modificar significativamente sua morfologia, e evitar a formação dos óxidos dos metais dopantes. Ainda, a partir dos resultados da literatura para a dopagem com ambos os metais indica que geralmente menores energias de promoção eletrônica são obtidas para dopagens entre 1-5% (conforme discutido no tópico 2.6).

Um resumo do processo de síntese e das condições de reação empregadas é descrito na Figura 12.

FIGURA 12 – FLUXOGRAMA DA SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE ZnO DOPADAS



FONTE: A autora (2018).

A nomenclatura dos sólidos produzidos seguiu o padrão apresentado abaixo.

Np (1%) Co (2%) Ni - ZnO - 1A

Onde:

Np - indica a formação de nanopartículas.

(1% e 2%) – indica a percentagem molar do metal (Ni ou Co) em relação ao número de mols de Zn utilizados durante a síntese, não significando, portanto, a percentagem real incorporada.

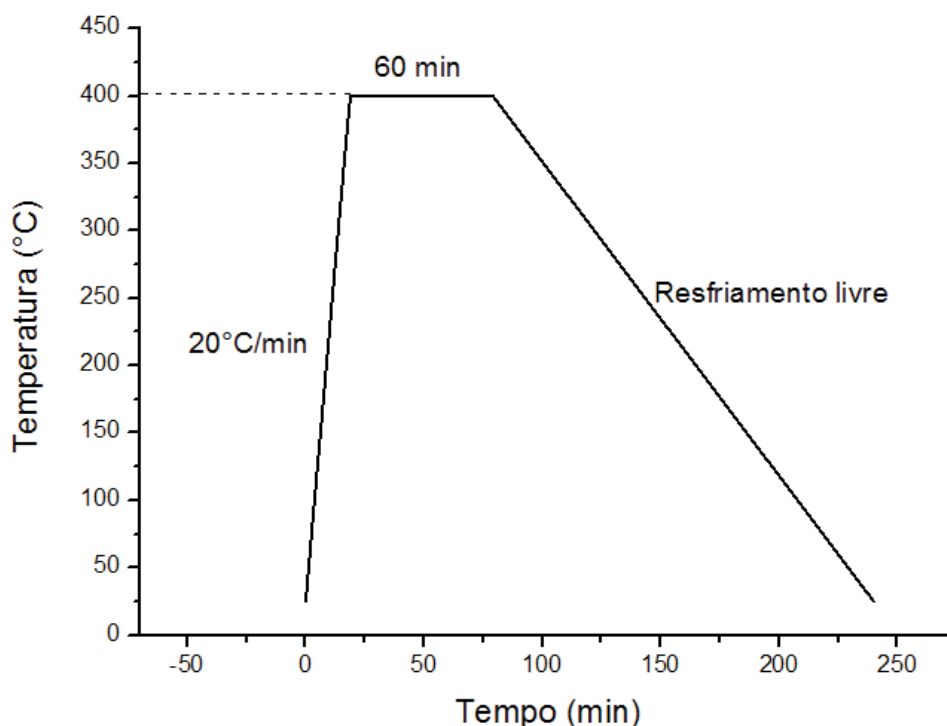
1A - indica a primeira síntese realizada.

4.6 TRATAMENTOS TÉRMICOS

A secagem dos sólidos produzidos foi realizada na Estufa Microprocessada de Secagem com Timer – Q317M da marca QUIMIS ou na Estufa Digital de Esterilização

e Secagem com Timer – SX-450 DTME da marca Sterilifer. O tratamento térmico dos sólidos foi realizado sem atmosfera controlada em uma mufla GP Científica com um programador de temperatura Digimec tipo FHMP, disponível no Laboratório de Propriedades Nanomecânicas de Superfícies e Filmes Finos, no Departamento de Física da UFPR. A rampa de temperatura usada na calcinação das amostras é descrita na Figura 13 abaixo, e foi escolhida a fim de obter uma queima completa de quaisquer resíduos presentes nos sólidos (principalmente orgânicos – a eficiência da queima foi comprovada por TG-DTG/DSC no tópico 5.1.2). Importa ressaltar que para as amostras Np ZnO-3B e 4B o tempo de permanência no patamar foi alterado de 60 para 120 min, e para a Np ZnO-4A, em que o patamar foi na temperatura de 450°C.

FIGURA 13 – RAMPA DE TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO



FONTE: A autora (2018).

4.7 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS SINTETIZADAS

Com intuito de avaliar as características das nanopartículas produzidas utilizou-se as técnicas descritas a seguir.

4.7.1 Análise térmica

A amostra Np ZnO-3D foi analisada a fim de avaliar os processos que ocorrem com as nanopartículas durante a etapa de calcinação. Assim, foram realizadas com esta amostra análises térmicas TG/DTG (*thermogravimetry/ derivative thermogravimetry*) e DSC (*differential scanning calorimetry*) para a rampa descrita na Figura 13 e para a variação de temperatura de 22 a 600°C em atmosfera de oxidante de ar sintético (N₂/O₂) com taxa de aquecimento de 20°C/min. Estas foram realizadas em um microcadinho de alumina, pelo o qual foi feita a calibração dos valores medidos pela análise sem e com amostra, descontando desta última os valores obtidos para apenas o cadinho. Para tanto, utilizou-se um equipamento TG-DSC/DTA – *Simultaneous Thermal Analyzer*, STA 449 F3 Jupiter – Marca Netzsch, disponível no Laboratório Multiusuário de Equipamentos de Pequeno e Médio Portes localizado no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná (UFPR). A análise térmica consiste em um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física da amostra é medida em função da temperatura através de um programa de controle de temperatura. Desta forma, em TG/DTG temos a medida da propriedade física massa e em DSC temos a medida da diferença da absorção ou liberação de energia em relação a um material de referência [74].

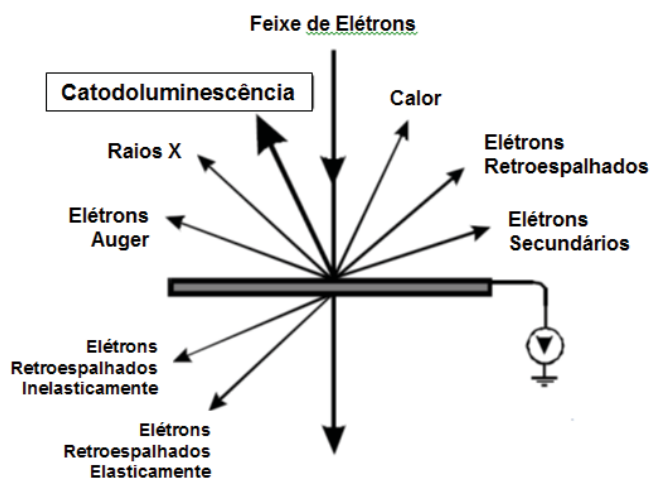
4.7.2 Microscopia eletrônica de varredura (*Scanning Electron Microscopy* - SEM)

A fim de obter informações sobre o espectro de emissão óptica das nanopartículas produzidas foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura (SEM) modelo JEOL JSM 6360-LV, disponível no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Paraná (UFPR) através da técnica de Catodoluminescência (CL), com faixa de obtenção de 165-930 nm, presente neste microscópio.

A Catodoluminescência é uma técnica baseada na emissão de fótons produzida por um feixe de elétrons de alta energia (Figura 14). O sinal de CL é obtido como resultado da transição eletrônica entre a banda de valência e de condução de semicondutores e entre níveis de energia das bandas proibidas de isolantes. Estes apresentam emissões nas regiões ultravioleta, visível e infravermelho do

espectroeletrômagnético, as quais são detectadas gerando um espectro de emissão [75].

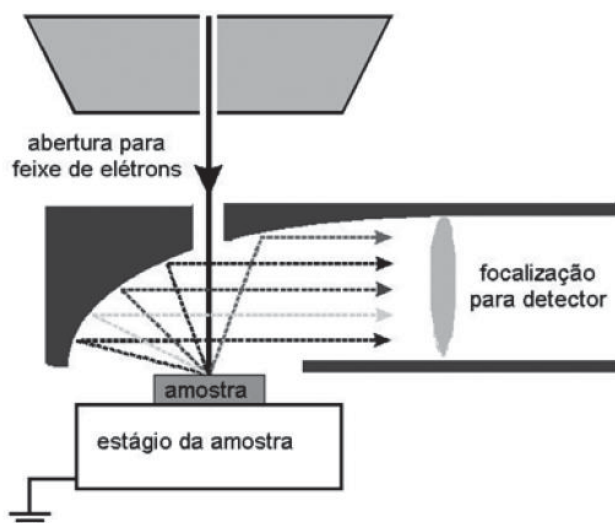
FIGURA 14 – ESQUEMA DO ESPELHO PARABÓLICO E DA TRAJETÓRIA DOS RAIOS CL PROVENIENTES DA AMOSTRA E DIRECIONADOS PELO ESPELHO PARA O DETECTOR



FONTE: Adaptado de ARESTA (2013) [76].

Como a catodoluminescência é um fenômeno tênue os fótons devem ser coletados com muita eficiência. Assim, próximo da superfície da amostra é aproximado um espelho parabólico que permite que os fótons produzidos saiam paralelos e possam ser focalizados para o detector, conforme o esquema da Figura 15 [75].

FIGURA 15 – ESQUEMA DO ESPELHO PARABÓLICO E DA TRAJETÓRIA DOS RAIOS CL PROVENIENTES DA AMOSTRA E DIRECIONADOS PELO ESPELHO PARA O DETECTOR

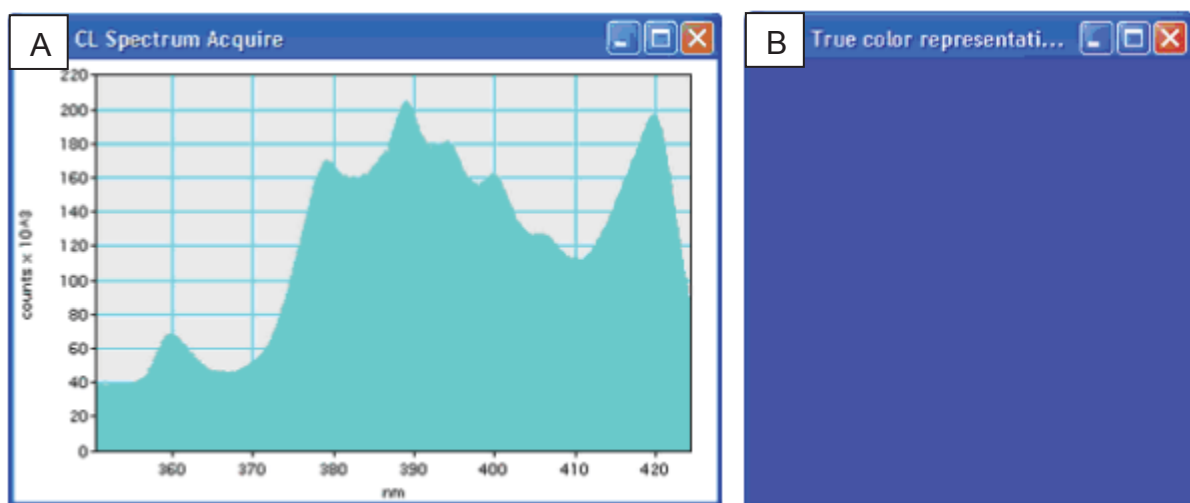


FONTE: Adaptado de HINRICHS (2014) [75].

Ainda, o programa *Digital Micrograph* (*Gatan Microscopy Suite Software* presente no equipamento) permite calcular a cor representativa do espectro considerando apenas a porção correspondente a luz visível (400-750 nm). O cálculo aplica três tabelas de pesquisa separadas (curvas de resposta de cromaticidade) de forma sequencial aos dados e, em seguida, combina os três resultados para gerar a cor resultante. Um exemplo é mostrado na Figura 16, na qual temos em (A) um espectro de catodoluminescência e em (B) a cor da emissão obtida a partir deste.

No entanto, embora a cor obtida seja baseada em verdadeiros gráficos de cromaticidade, será sempre uma cor aproximada devido à cor aparecer diferente dependendo do monitor e da impressão utilizados [77,78].

FIGURA 16 – ESPECTRO DE CATODOLUMINESCÊNCIA (A) E A COR VERDADEIRA DA EMISSÃO CALCULADA A PARTIR DO ESPECTRO (B).



FONTE: GATAN MICROSCOPY SUITE SOFTWARE (s.d.) [77].

Para a caracterização morfológica e química elementar foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura TESCAN VEGA3 LMU com resolução de 3 nm permitindo magnificações de até 300 kX, igualmente disponível no CME da UFPR. Neste equipamento a composição das nanopartículas foi efetuada por Espectroscopia por Dispersão em Energia de fótons de Raios X (EDS), com um sistema de análise Oxford com o programa *AZ Tech Advanced* e detetor tipo SDD com área efetiva de 80 mm².

4.7.3 Microscopia eletrônica de transmissão (*Transmission Electron Microscopy* - TEM)

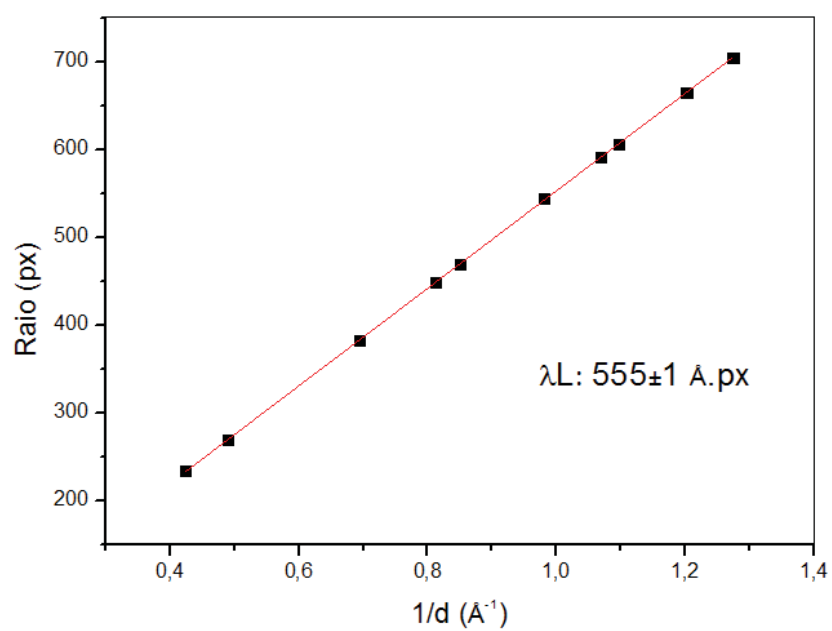
A fim de realizar uma caracterização morfológica detalhada das nanopartículas produzidas foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Transmissão (TEM), modelo JEOL JEM 1200EX-II, com resolução de 0,5 nm permite magnificações de até 600 kX, análises cristalográficas por Difração de Elétrons em Área Seleccionada (*selected area diffraction* - SAD ou *selected area electron diffraction* - SAED) e registro das imagens pela câmera CCD de alta resolução Gatan (Orius SC1000B), disponível no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

A técnica de SAED segue a lei de Bragg, pois os elétrons, semelhantemente aos raios X, são difratados em espécies cristalinas. Nesta análise um feixe paralelo interage com uma área seleccionada da amostra através de uma abertura que define a área do padrão de difração. Os padrões de difração obtidos para SAED dependem das características da amostra, sendo que para amostras amorfas são obtidos como manchas esféricas, para amostras monocristalinas obtidos pontos luminosos e, para amostras policristalinas, anéis. Neste trabalho, se tratando de amostras nanocristalinas, o padrão esperado é o de anéis. O erro associado aos parâmetros de rede obtidos por SAED são inferiores a 1% (calculado pelos erros da constante de câmara e dos raios), podendo assim possuir uma pequena variação dos valores obtidos para os parâmetros de rede em relação aos padrões obtidos por difração de raios-X (DRX) [79–81].

A largura dos picos do perfil depende do espalhamento do feixe, o que depende das características intrínsecas do cristal, e da espessura da amostra na área seleccionada. A maior ou menor definição dos anéis (pontos ou linhas) depende do tamanho da área seleccionada e de quão finos são os grãos da amostra, ou seja, quanto mais dispersas e menores forem as partículas (nanopartículas) mais fechado ficará o anel (exemplo do ouro (Au) Figura 17 (B)) [81].

Neste trabalho é utilizada uma matriz de ouro (Au) como padrão para determinação da constante de câmara, por ser quimicamente estável, não ser afetado pelo feixe de elétrons, e ser de fácil preparação [79,81]. O padrão de difração no formato de anel do Au, seu gráfico (obtido traçando as intensidades deste em pixels) com picos atribuídos (17 B) e sua eletromicrografia (17 A) são apresentados na Figura 17.

FIGURA 18 – CURVA ANALÍTICA OBTIDA PELO PADRÃO Au



FONTE: A autora (2018).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

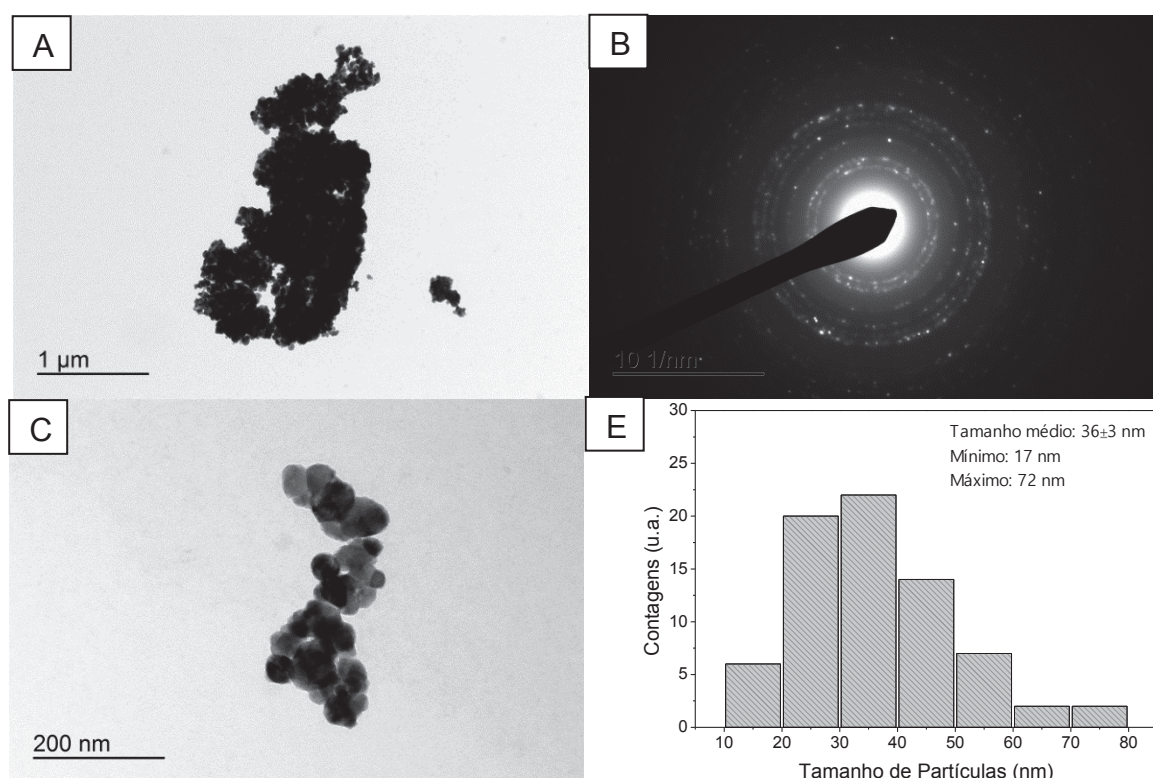
5.1 NANOPARTÍCULAS DE ZnO

5.1.1 Análise morfológica e cristalográfica por TEM- SAED

Conforme descrito anteriormente, a metodologia sol-gel empregada importa novidade no tocante ao agente estabilizante empregado e o pH de reação. Consequentemente um ajuste dos parâmetros de reação foi necessário a fim de sintetizar nanopartículas com tamanho de 15 a 50 nm, com distribuição de tamanho homogênea, formato pseudoesférico, grande dispersão espacial (o que permitiria uma mais ampla aplicação do agente antibacteriano *in vivo*), e cristalinas, sendo que estas características são consideradas desejáveis uma vez que a utilização como agente antibacteriano dos compostos produzidos é visada [3,5,24,25].

Assim, a primeira condição de reação testada foi a descrita para a Np ZnO-1A, e os resultados das análise de TEM-SAED, bem como sua distribuição de tamanho analisada pelo programa *Image J* [82] são descritos na Figura 19 abaixo.

FIGURA 19 – ANÁLISE DA AMOSTRA Np ZnO-1A: A) ELETROMICROGRAFIA OBTIDA A 5 kX; B) IMAGEM SAED; C) DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO OBTIDO PELO PROGRAMA *ImageJ*; E) ELETROMICROGRAFIA OBTIDA A 30 kX.



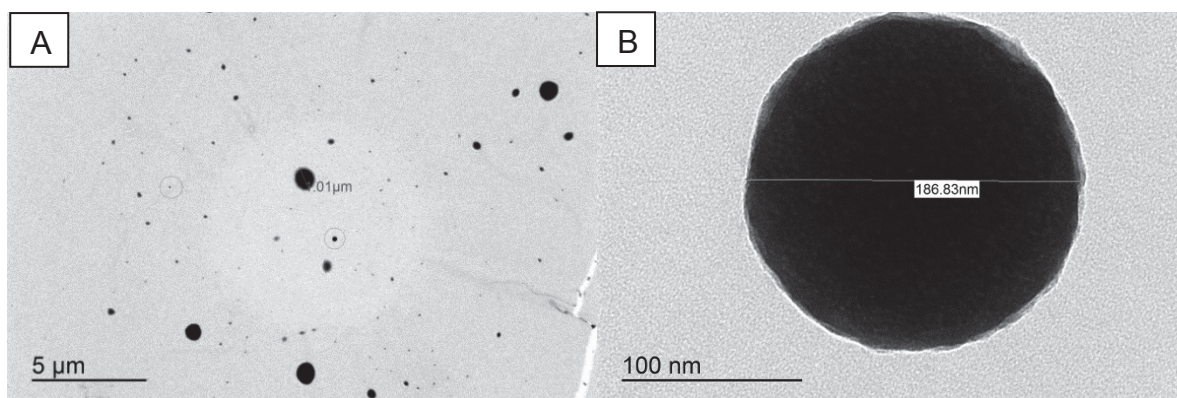
FONTE: A autora (2018).

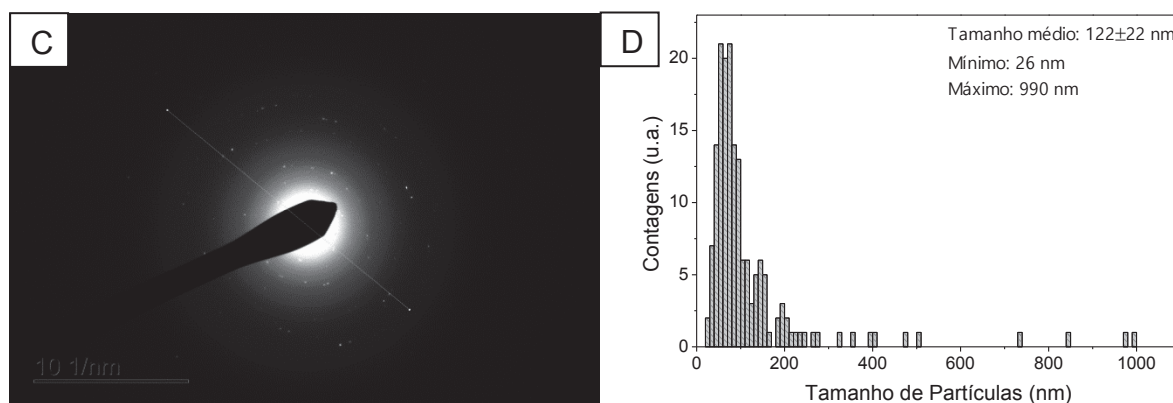
Observa-se, pelas análises mostradas na Figura 19, que a amostra Np ZnO-1A apresentou tamanho de partículas na faixa nanométrica dentro do intervalo desejado (36 ± 13 nm), com alta cristalinidade e padrão de difração semelhante ao do ZnO hexagonal (d (hkl): 2,88 (100); 2,48 (101); 1,92 (102); 1,63 (110); 1,39 (112); todos com erro de 0,01). No entanto, a dispersão das partículas foi tão deficitária, com aglomerados tão grandes, que se tornou extremamente difícil a distinção das partículas.

O tamanho e aglomeração das partículas (Figura 19 (A)) indicam um processo de formação, no qual, embora as partículas estejam estabilizadas, a diminuição da solução pela evaporação de água (solvente e reagente da reação de hidrólise descrita no tópico 2.7), devido ao grande tempo de síntese, gerou um aumento da concentração de nanopartículas em solução, e conseqüentemente, sua aglomeração e coalescência (observada na Figura 19 (E), e gerada pelo “amadurecimento de Ostwald”, devido ao grande tempo de síntese). Indicando que em um tempo superior de reação, estes grandes aglomerados formariam uma única partícula com tamanho superior as de origem [73,83–86].

A fim de solucionar o problema acima citado, uma nova condição de reação foi proposta, na qual se diminuiu o tempo de reação de 1h para 30 minutos, e a temperatura de síntese de 80°C para 60°C (na tentativa de diminuir a perda de solvente por evaporação, uma vez que o sistema de síntese é aberto) resultando no sólido Np ZnO-2A. Os resultados das análises de TEM-SAED, bem como sua distribuição de tamanho analisada pelo software *ImageJ* [82] são apresentados na Figura 20.

FIGURA 20 – ANÁLISE DA AMOSTRA Np ZnO-2A: A) E B) ELETROMICROGRAFIAS OBTIDAS A 1 kX e 80 kX RESPECTIVAMENTE; C) IMAGEM DE SAED; D) DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO OBTIDO PELO PROGRAMA *ImageJ*.





FONTE: A autora (2018).

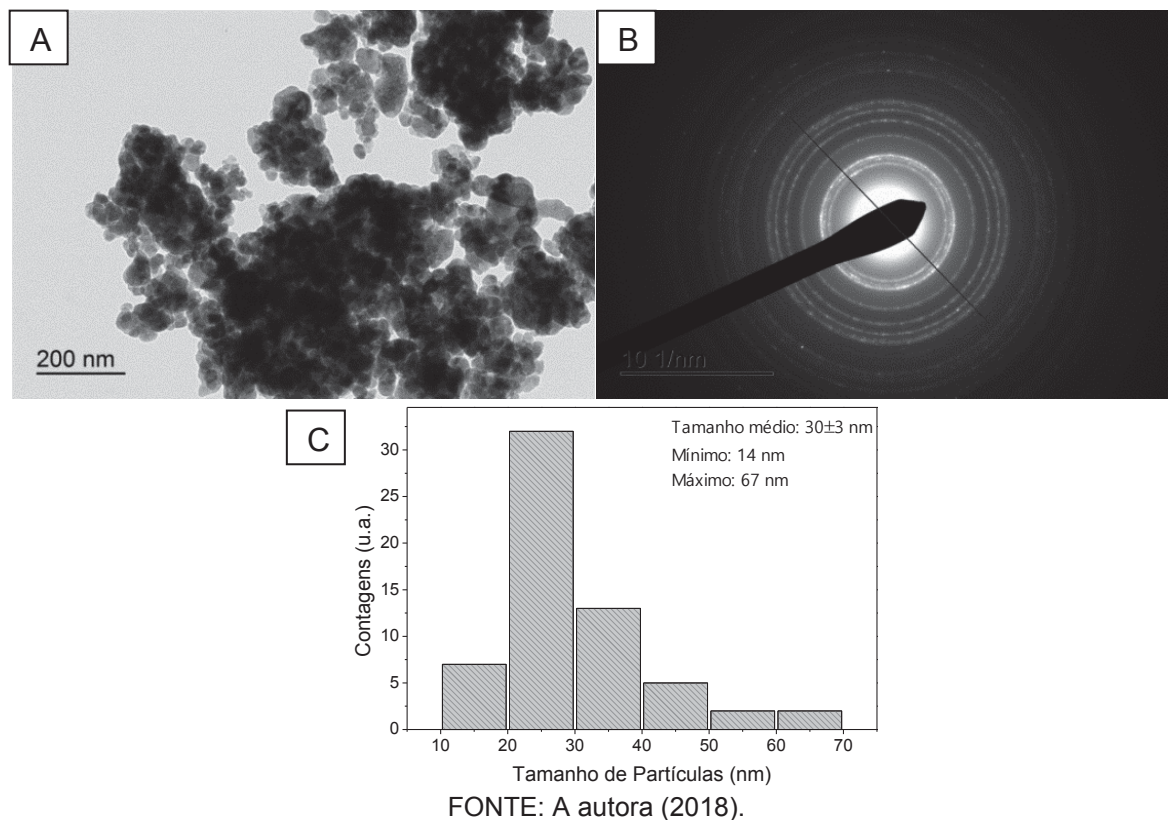
As partículas Np ZnO-2A apresentaram caráter cristalino (Figura 20 (C)) semelhante as da amostra Np ZnO-1A, no entanto, como as partículas (Np ZnO-2A) possuem grandes diâmetros e estão muito distantes umas das outras (na telinha utilizada para a análise de TEM) os anéis de SAED não ficaram tão definidos [81].

As imagens de TEM apresentadas na Figura 20 em (A) e (B) indicam que a mudança de rota proporcionou uma maior dispersão espacial das nanopartículas, estando estas bem individualizadas e esféricas, principalmente devido a uma menor perda de água por evaporação. No entanto, é possível observar igualmente que as partículas produzidas apresentam uma distribuição de tamanho muito grande, de 26 a 990 nm, e muitas dessas partículas superam a escala nanométrica, deslocando-a para a micrométrica (em (B) temos 186,83 nm). Este crescimento de tamanho de partículas foi atribuído à diminuição da temperatura de síntese (60°C) em relação a Np ZnO-1A (80°C), uma vez que para esta última, em um tempo superior (1h), as nanopartículas apresentaram uma distribuição de tamanho mais estreita e dentro da faixa nanométrica desejada (embora aglomeradas). Indicando um aumento da velocidade da reação de nucleação pelo aumento da temperatura, gerando mais núcleos em temperaturas maiores, e evitando o “amadurecimento de Ostwald” destes núcleos isolados. No entanto, quando estes núcleos se aglomeram (pela diminuição do solvente e tempo grande de reação – 1h) há crescimento e coalescência da estrutura (possivelmente na etapa de calcinação), observados para Np ZnO-1A.

Assim, considerando o resultado obtido para as amostras Np ZnO-1A e Np ZnO-2A, uma condição de reação intermediária foi proposta, na qual o tempo de reação da condição 2A (30 min) e a temperatura de reação da condição 1A (80°C) foram mantidos. Os resultados das análises de TEM-SAED, bem como sua

distribuição de tamanho analisada pelo programa *ImageJ* [82] para as nanopartículas Np ZnO-3A, obtidas nestas condições são observados na Figura 21.

FIGURA 21 – ANÁLISE DA AMOSTRA Np ZnO-3A: A) ELETROMICROGRAFIA OBTIDA A 20 kX; B) IMAGEM DE SAED; C) DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO OBTIDO PELO PROGRAMA *ImageJ*.

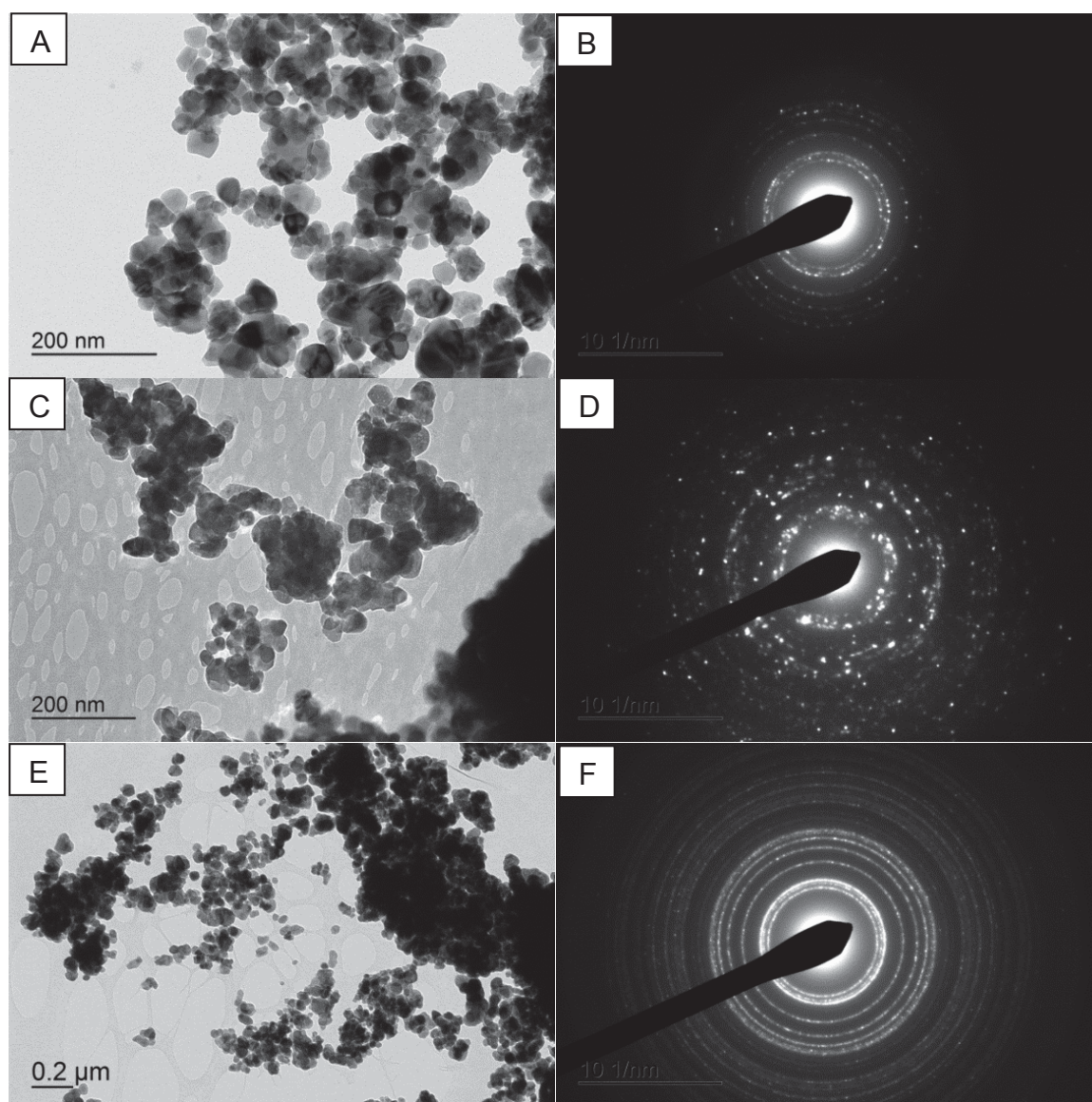


Através da Figura 21 em (B) verifica-se que a amostra Np ZnO-3A apresentou cristalinidade semelhante a amostra Np ZnO-1A, e que os anéis de SAED ficaram mais definidos que os obtidos para a amostra Np ZnO-2A, uma vez que a proximidade das nanopartículas permitiu uma maior quantidade de nanopartículas analisadas e, consequentemente, anéis de SAED melhor definidos. Conforme o previsto, uma melhor distribuição de tamanhos de partícula em relação a Np ZnO-2A foi obtida pelo aumento da temperatura.

No entanto, embora as nanopartículas de Np ZnO-3A não estejam tão aglomeradas (em relação as Np ZnO-1A), estas ainda se encontram mais aglomeradas que o desejado. Assim, decidiu-se aumentar a quantidade de estabilizante (monoetilenoglicol) utilizado para 10% em relação ao volume de H₂O destilada, na hipótese de este não estar em concentração suficiente para promover a estabilização das nanopartículas, sintetizando desta forma a amostra Np ZnO-4A

(Figura 22: A e B). Analisou-se igualmente a possibilidade da aglomeração ser causada por resíduos de queima incompleta dos compostos orgânicos passíveis de estarem nas amostras (cuja presença no material obtido após a calcinação foi refutada pela análise TG/DTG-DSC), uma vez que a síntese utiliza acetado de Zn e etilenoglicol. Deste modo, aumentou-se o tempo de calcinação de 1h para 2h para ambas as rotas 3 e 4, sendo assim produzidas as nanopartículas NpZnO-3B e 4B respectivamente (Figura 22: Np ZnO-3B (E e F) e NpZnO-4B (C e D)).

FIGURA 22 – ANÁLISE DE TEM-SAED: A) ELETROMICROGRAFIA DAS PARTÍCULAS Np ZnO-4A A 30 kX; B) IMAGEM DE SAED DAS PARTÍCULAS Np ZnO-4A; C) ELETROMICROGRAFIA DAS PARTÍCULAS Np ZnO-4B A 25 kX; D) IMAGEM DE SAED DAS PARTÍCULAS Np ZnO-4B; E) ELETROMICROGRAFIA DAS PARTÍCULAS Np ZnO-3B A 10 kX; F) IMAGEM DE SAED DAS PARTÍCULAS Np ZnO-3B.

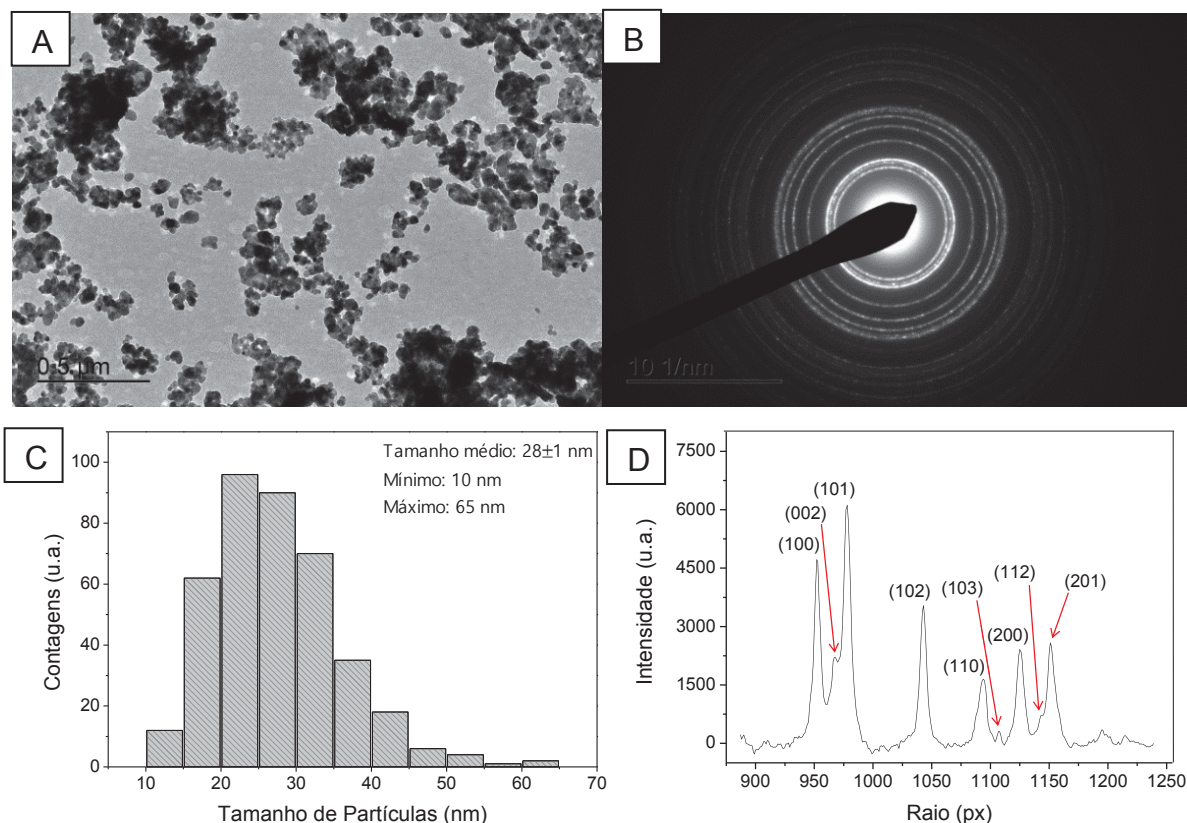


FONTE: A autora (2018).

Comparando os resultados da Figura 21, para o sólido Np ZnO-3A, com os da Figura 22, observa-se que o aumento da percentagem de etilenoglicol não aumentou a dispersão espacial das partículas o suficiente para compensar o seu uso, portanto, a rota 3 foi escolhida como rota padrão. Ainda, considerando o aumento do tempo de calcinação, pode-se observar pelas eletromicrografias das nanopartículas Np ZnO-4B e 3B (Figura 22: C e E respectivamente) que as partículas reagiram entre si causando um aumento de tamanho e aglomeração, e portanto optou-se por manter o tempo de calcinação de 60 min [87].

Embora a rota 3 tenha propiciado resultado mais razoáveis que as demais testadas, esta ainda não apresentou uma dispersão espacial de partículas satisfatória (sem aglomerados). Desta forma, modificou-se a sequência da adição dos reagentes, sendo o etilenoglicol adicionado após o acetato de zinco (na hipótese de a atual sequência de adição geraria solvatação do etilenoglicol dificultando sua ação como estabilizante), produzindo o sólido Np ZnO-3C (branco e muito fino). Os resultados obtidos para estas nanopartículas são apresentados na Figura 23.

FIGURA 23 – ANÁLISE DA AMOSTRA Np ZnO-3C: A) ELETROMICROGRAFIA DAS PARTÍCULAS A 10 kX; B) IMAGEM DE SAED; C) DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO OBTIDO PELO PROGRAMA *ImageJ* [82]; D) PADRÃO DE DIFRAÇÃO SAED COM ATRIBUIÇÃO DE PICOS DO ZnO.



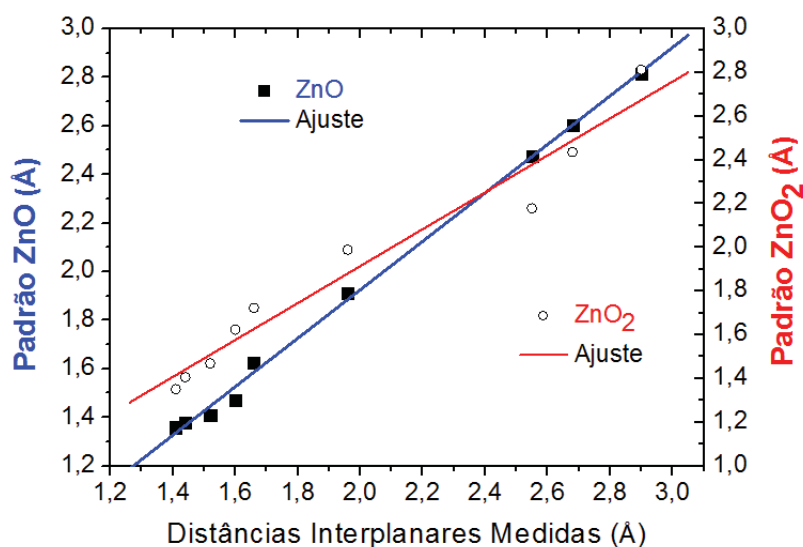
FONTE: A autora (2018).

Com base na análise da Figura 23 (A), (B) e (C) percebe-se que a amostra Np ZnO-3C foi a que obteve os melhores resultados dentre as sínteses testadas, confirmado a teoria que a adição do etilenoglicol após o acetato de Zn permitiria um aprimoramento de sua ação estabilizante (por impedimento estérico). Assim, embora as características obtidas de dispersão espacial (ex.: pelo teste de outros agentes estabilizantes) e distribuição de tamanho (ex.: pela modificação do tempo de reação) pudessem ainda ser aprimoradas com um estudo mais analítico das variáveis de reação (por um estudo fatorial das condições de reação), as características obtidas para as nanopartículas Np ZnO-3C foram consideradas satisfatórias (dentro da proposta) e esta reação foi definida como padrão para as sínteses dos compostos de ZnO dopado e co-dopado.

A partir do padrão de difração do SAED (Figura 23 (D)), e da constante de câmara obtida através padrão Au (vide tópico 4.5.4), calculou-se a distância entre planos atômicos (d).

Estas foram comparadas com os valores padrões do ZnO e do peróxido de zinco - ZnO_2 (fichas padrão JCPDS PDF n° 000-36-1451 (Anexo A) e 000-78-1124 (Anexo D) respectivamente), conforme o apresentado no gráfico da Figura 24.

FIGURA 24 – COMPARAÇÃO DOS PARÂMETROS DE SAED OBTIDOS PARA AS NANOPARTÍCULAS Np ZnO-3C.



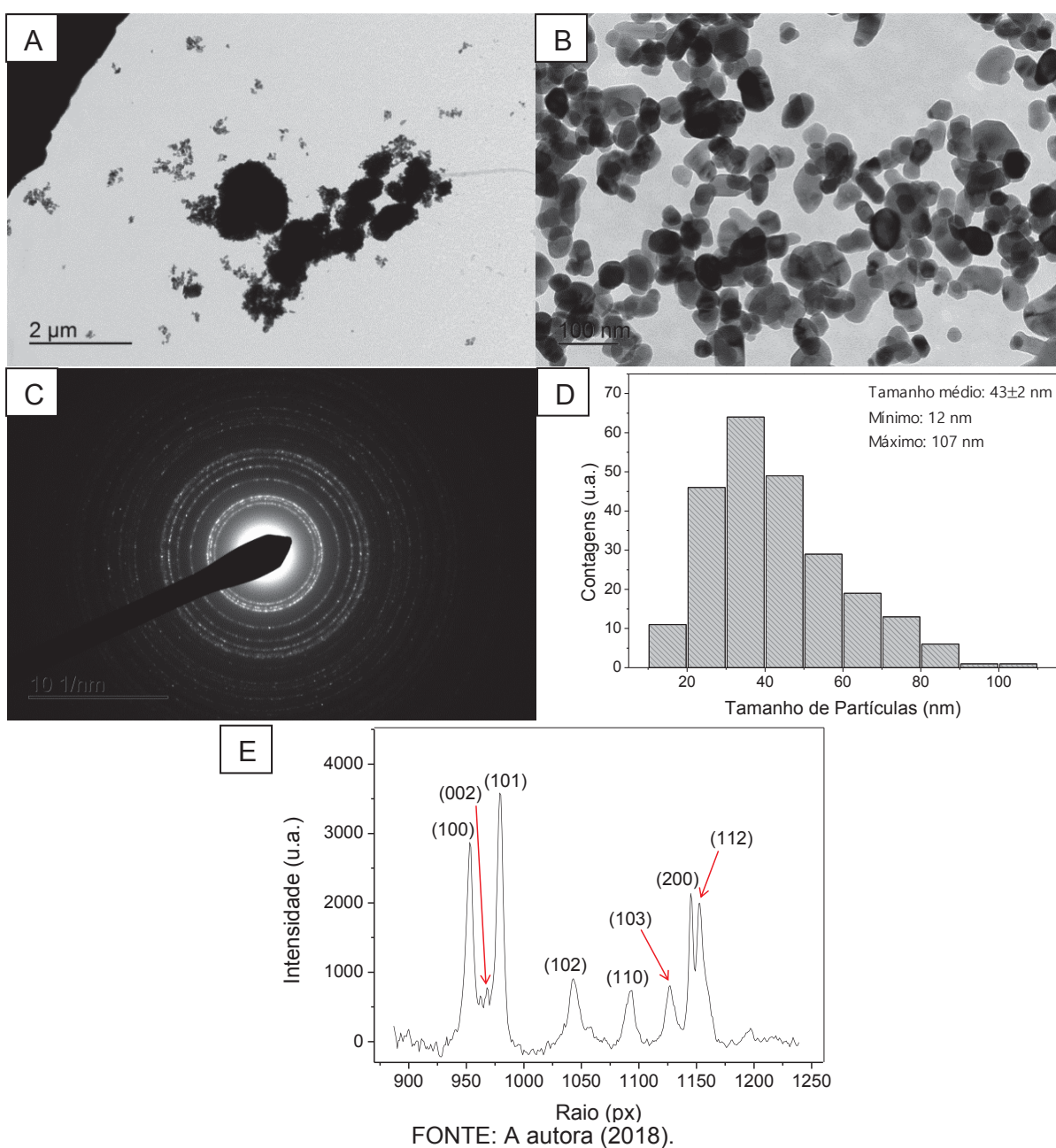
FONTE: A autora (2018).

Considerando a Figura 24, os valores das distâncias interplanares (d) da amostra Np ZnO-3C se aproximam mais dos do padrão de ZnO hexagonal, considerando que este composto apresentou a curva de tendência linear mais

adequada aos valores obtidos experimentalmente para a amostra. Logo, conclui-se que o composto sintetizado foi o ZnO que apresenta sistema cristalino hexagonal (Anexo A), e os índices hkl deste foram atribuídos ao padrão de difração SAED obtido para o Np ZnO-3C na Figura 23 (D).

A fim de comprovar a necessidade da utilização do agente estabilizante uma nova síntese foi realizada sem sua presença, sendo denominada Np ZnO-6A. Os resultados obtidos para esta são descritos na Figura 25.

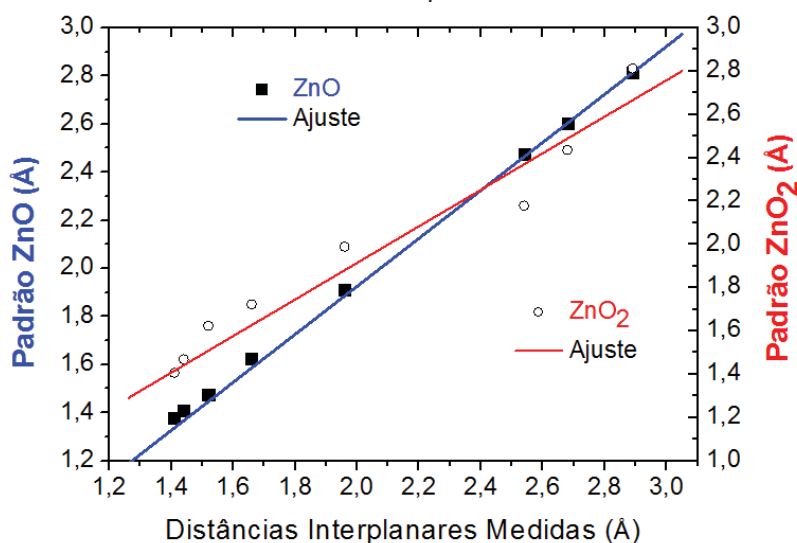
FIGURA 25 – ANÁLISE DA AMOSTRA Np ZnO-6A: A) e B) ELETROMICROGRAFIAS DAS PARTÍCULAS A 2,5 e 30 kX RESPECTIVAMENTE; C) IMAGEM DE SAED; D) DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO OBTIDO PELO PROGRAMA *ImageJ* [82]; E) PADRÃO DE DIFRAÇÃO SAED COM ATRIBUIÇÃO DE PICOS DO ZnO.



Conforme o apresentado na Figura 25, embora a partícula sem o estabilizante etilenoglicol seja cristalina (em (C)) e o tamanho médio se encontre na faixa desejada (43 ± 2 nm) (em (D)), em (A) fica perceptível o aumento dos aglomerados de partículas e em (B) nota-se que o caráter pseudoesférico é diminuído em comparação com o Np ZnO-3C (Figura 23: (A)). Além disso, a diferença entre o tamanho mínimo e o máximo medido ainda é maior que a desejada, apresentando partículas que variam de 12-107 nm (em (D)). Assim, fica comprovada a necessidade de um estabilizante para que a reação gere partículas com as características de interesse, ou seja, embora o etilenoglicol não permita completo isolamento das nanopartículas, produz uma dispersão superior que o caso da reação sem estabilização. No entanto, é prevista a sua substituição por um estabilizante mais eficiente (que permita uma maior uniformidade das partículas e, principalmente, melhor dispersão espacial), seja pelo aumento da cadeia, a fim de melhorar o impedimento estérico (para polímeros como o dietilenoglicol e polietilenoglicol), ou pela sua modificação para um estabilizante iônico, que permita impedimento eletrostático, ou ainda, para um estabilizante que combine o impedimento estérico e eletrostático.

Ainda, a partir dos padrões de SAED calculou-se a distância entre planos atômicos (d) da amostra Np ZnO-6A que foram comparados com os valores padrões do ZnO e do ZnO₂ (fichas padrão JCPDS PDF n° 000-36-1451 (Anexo A) e 000-78-1124 (Anexo D) respectivamente), conforme o mostrado no gráfico da Figura 26.

FIGURA 26 – COMPARAÇÃO DOS PARÂMETROS DE SAED OBTIDOS PARA AS NANOPARTÍCULAS Np ZnO-6A.



FONTE: A autora (2018).

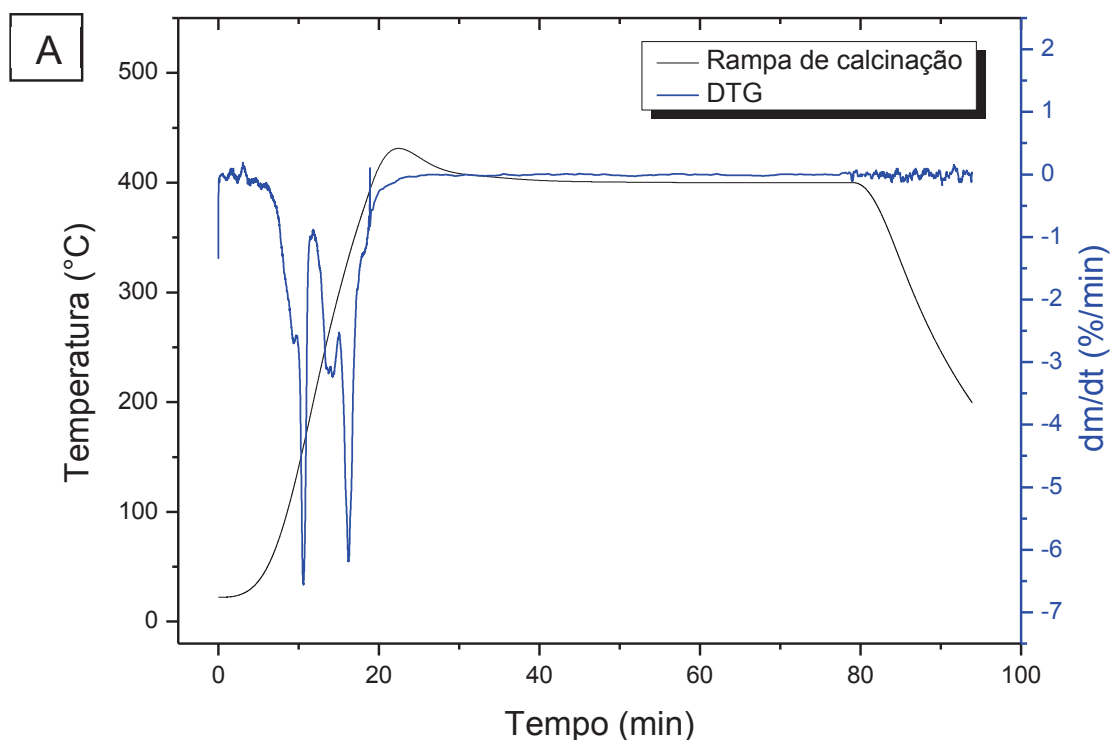
Através do gráfico acima conclui-se que a amostra Np ZnO-6A apresentou um padrão de difração semelhante ao do ZnO, com sistema cristalino hexagonal, e os hkl deste foram atribuídos ao padrão de difração SAED na Figura 25 (E).

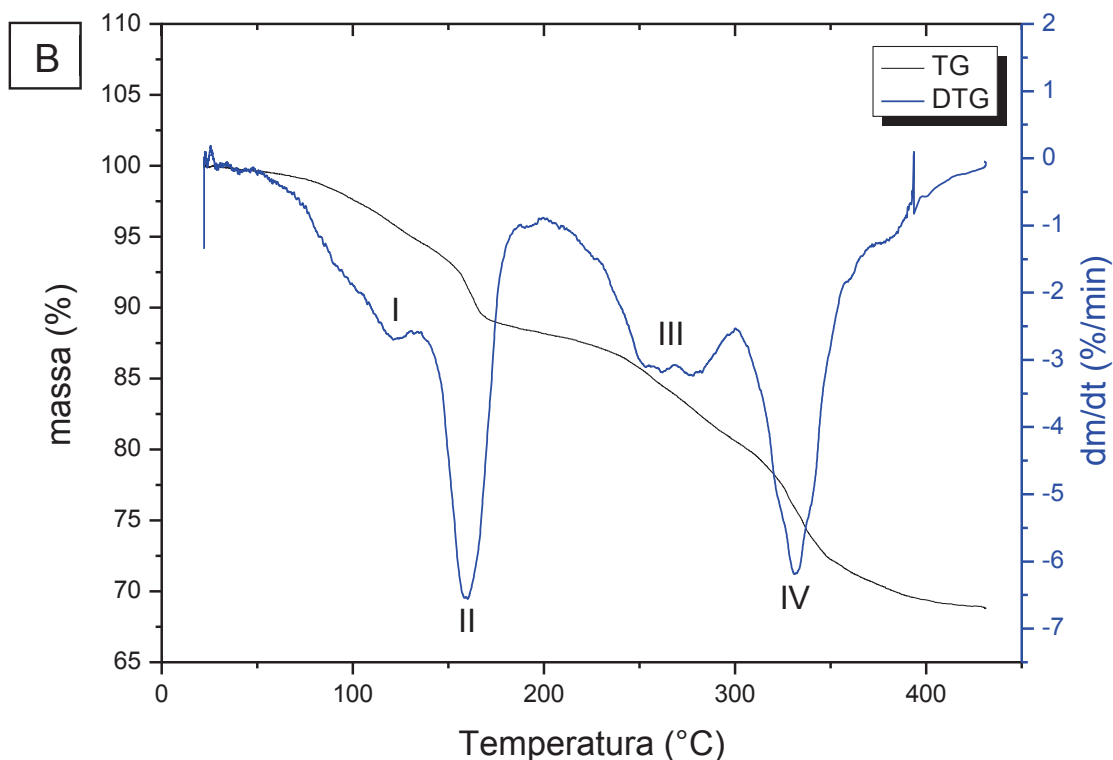
Portanto, as condições de reação sol-gel propiciaram tanto para as amostras com estabilizante (Np ZnO-1A, 2A, 3A, 3B, 3C, 4A e 4B) como para a sem (Np ZnO-6A), a formação do composto de interesse, ou seja, independente da presença ou não de etilenoglicol (estabilizante) reações semelhantes as descritas no tópico 2.7 ocorrem, e, através da calcinação, as nanopartículas de ZnO são formadas sem a presença de compostos secundários (que não são o de interesse - ZnO).

5.1.2 Análise térmica por TG/DTG-DSC da calcinação na condição padrão

A amostra Np ZnO-3D foi sintetizada nas mesmas condições de reação padrão (amostra Np ZnO-3C), no entanto, esta não foi calcinada, a fim de aferir sobre os processos e perdas presentes durante a condição de calcinação padrão descrita no tópico 4.5.1 e garantir que esta rampa é indicada para este processo. Os resultados de TG/DTG em relação ao tempo e a temperatura são descritos na Figura 27 (A) e (B).

FIGURA 27 – CURVA TG-DTG DA RAMPA DE CALCINAÇÃO PARA A AMOSTRA NP ZNO-3D EM FUNÇÃO (A) DA TEMPERATURA (B) DO TEMPO.





FONTE: A autora (2018).

Através da análise termogravimétrica representada na Figura 27 (A) é possível perceber que não ocorre perda de massa após ser atingido o patamar da rampa de calcinação em 400°C, ou seja, nas condições de calcinação não há processo de perda de massa (reações com liberação de gás, queima, evaporação, desidratação, etc).

As perdas de massa nas diferentes temperaturas, calculadas pela área dos picos de DTG [88], e as moléculas as quais foram atribuídas são descritas na Tabela 5.

TABELA 5 – Descrição dos eventos de perda de massa registrados por DTG e suas atribuições.

Evento	Intervalo de Temperatura (°C)	Perda de massa* (%)	Moléculas associadas
I	22-135	5,3	H ₂ O
II	135-200	6,5	H ₂ O
III	200-300	7,5	CO ₂
IV	300-430	12,3	CO ₂
Total	22-430	31,7	

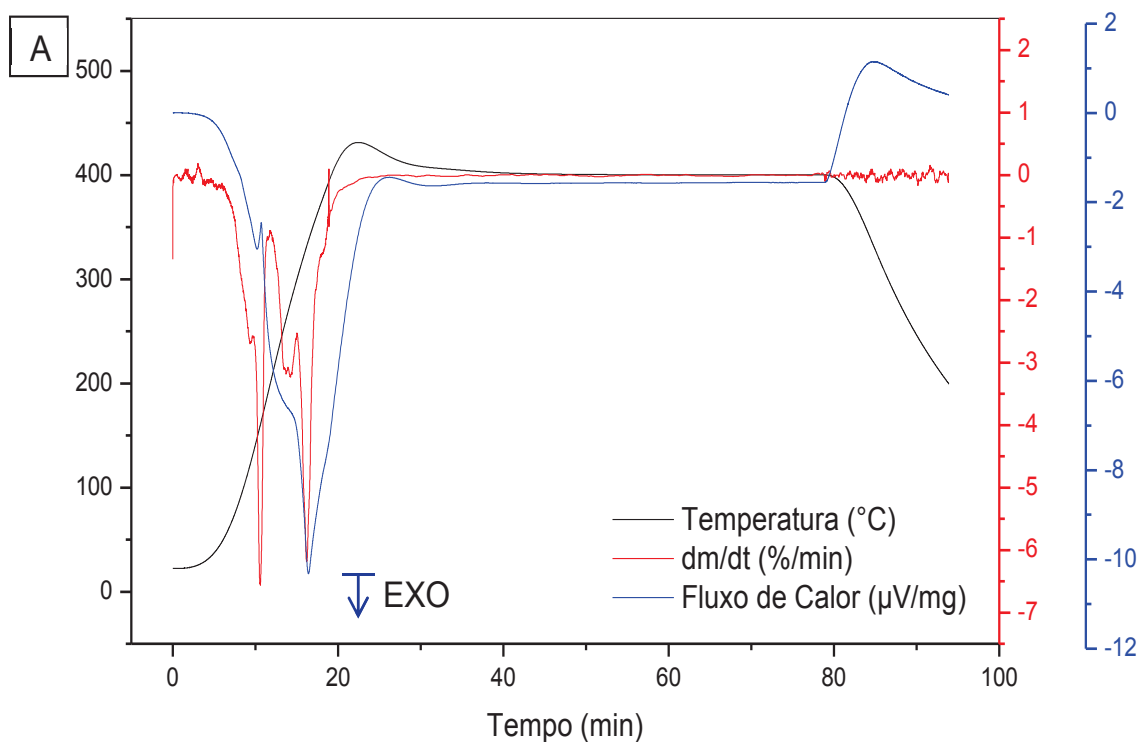
*Massa inicial de 5,224 mg.

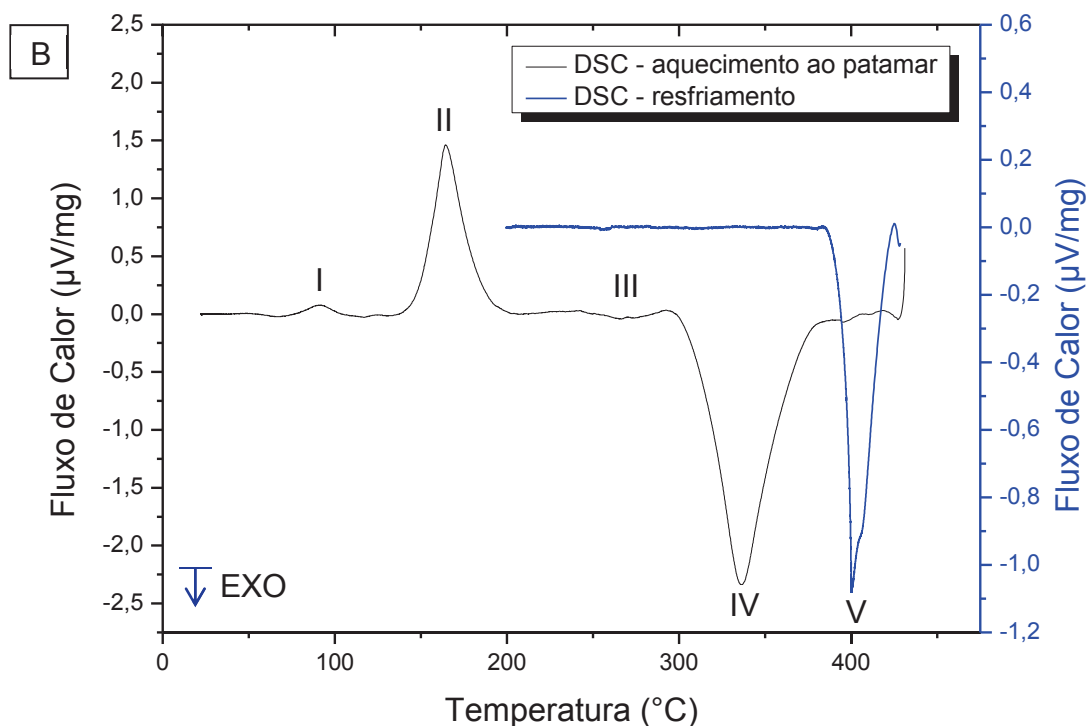
FONTE: A autora (2018).

Desta forma, percebe-se que a amostra apresenta duas perdas de massa de 22-200°C, as quais foram atribuídas à perda de H₂O com diferentes interações que serão discutidas mais a frente a partir do gráfico de DSC apresentado na Figura 28. Igualmente, as perdas de massa de 200-430 foram atribuídas à liberação de CO₂ (combustão, muito pouco provável a perda de CO uma vez que a análise foi feita em atmosfera oxidante) pelos derivados de dois compostos presentes na solução de síntese, ou seja, acetato de zinco e etilenoglicol [74,89–94].

Assim, a análise DSC da rampa de temperatura de calcinação aponta os processos que ocorrem nestas etapas de perda de massa e até mesmo após estes. A curva de DSC para a rampa é apresentada na Figura 28.

FIGURA 28 – CURVA DSC DA RAMPA DE CALCINAÇÃO PARA A AMOSTRA NP ZnO-3D EM FUNÇÃO (A) DO TEMPO COM CURVA DTG ASSOCIADA; (B) DA TEMPERATURA.





FONTE: A autora (2018).

Além das reações associadas à perda de massa durante a etapa de aquecimento, de acordo com a Figura 28 (A), nenhum outro fenômeno é registrado durante o patamar. No entanto, após este patamar, um fenômeno exotérmico ocorre sem estar relacionado à diminuição da massa da amostra, mas sim a diminuição da temperatura, sendo que este pode ser atribuído à cristalização do ZnO. A alta cristalinidade do composto produzido mostrada na Figura 23 pode ser derivada, dentre outros fatores, da baixa velocidade de resfriamento empregada na rota de tratamento térmico (descrita no tópico 4.5).

Ainda, pelo conhecimento da solução reacional, a qual é composta basicamente de água, íons metálicos, íons acetato e etilenoglicol, e das possíveis reações para a formação da suspensão coloidal (com um exemplo de possibilidade de reação descrito no tópico 2.7), os fenômenos apresentados na Figura 28 (B) foram atribuídos na Tabela 6.

TABELA 6 - Descrição dos fenômenos registrados por DTG e suas atribuições.

Evento	Tipo de processo	Atribuição da Perda de massa	Fenômeno associado*
I	Endotérmico	H ₂ O	Perda de H ₂ O sorvida (desorção)
II	Endotérmico	H ₂ O	Perda de H ₂ O de hidratação
III e IV	Exotérmico	CO ₂	Decomposição/Combustão
V	Exotérmico	-	Cristalização

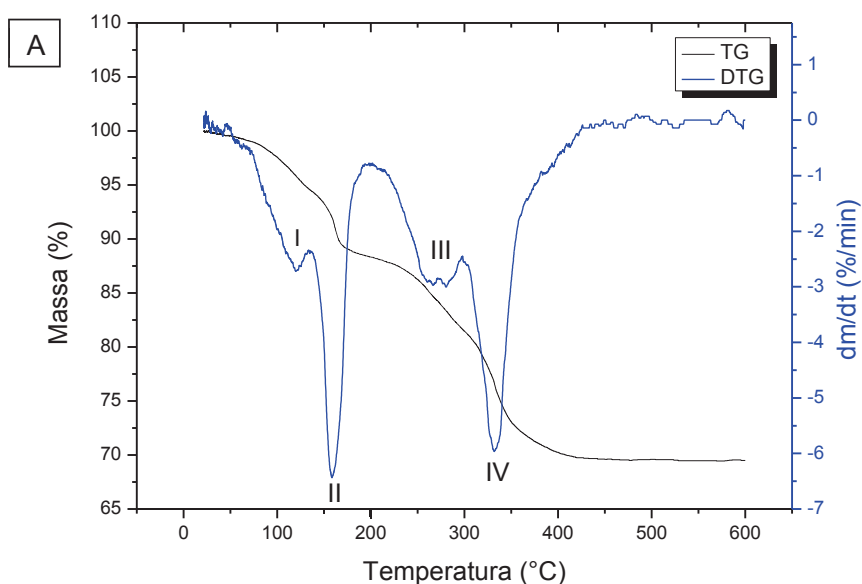
*Referências [74,88,89,92,94–96]

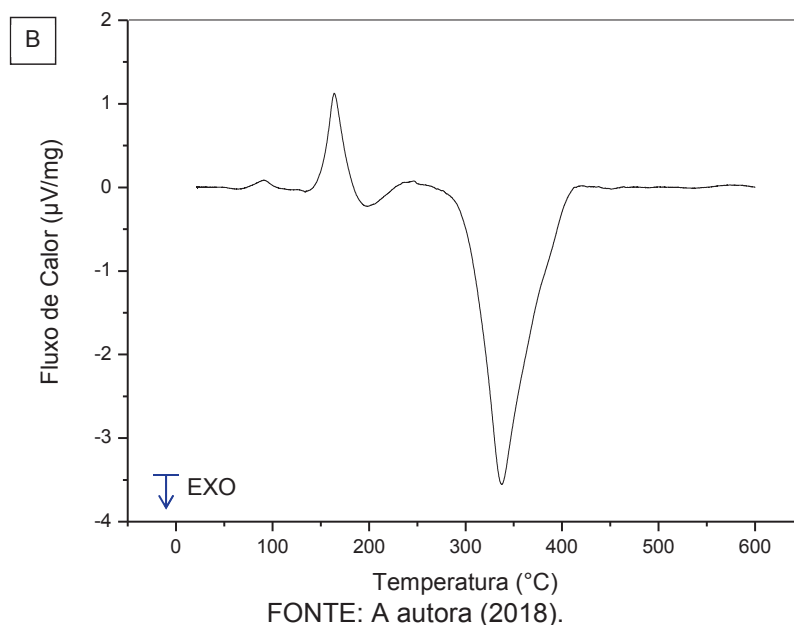
FONTE: A autora (2018).

Desta forma, a análise de TG/DTG e DSC da rampa de calcinação proporcionou um entendimento das reações e perdas de massa que ocorrem não apenas em uma faixa de temperatura, mas nas condições (rampa) utilizadas experimentalmente.

Por fim, deve-se garantir que a faixa de temperatura utilizada compreende todas as perdas e reações do sólido sintetizado, ou seja, assegurar que a temperatura máxima de aquecimento (temperatura do patamar: 400°C) é a mais adequada para a estruturação do composto de interesse. Portanto, um intervalo de 22-600°C, com taxa de aquecimento de 20°/min, foi testado e os resultados de TG-DTG e DSC obtidos são apresentados na Figura 29.

FIGURA 29 – CURVAS DA ANÁLISE TÉRMICA DO INTERVALO DE 22-600°C PARA A AMOSTRA NP ZnO-3D (A) TG-DTG EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA; (B) DSC EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.





Conforme descrito na Figura 29 (A), as perdas de massa aparecem nas temperaturas abrangidas pela rampa de calcinação. Desta forma, verifica-se que a condição de calcinação empregada assegura que todos os voláteis, águas e orgânicos presentes na amostra são completamente retirados desta com uma queima na temperatura máxima de aproximadamente 400°C . Ainda, esta afirmação é sustentada ainda pela análise das perdas de massa apresentada na Tabela 7.

TABELA 7 – Descrição dos eventos de perda de massa registrados por DTG e suas atribuições.

Evento	Intervalo de Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Perda de massa* (%)	Moléculas associadas
I	22-135	5,4	H_2O
II	135-200	6,3	H_2O
III	200-300	6,8	CO_2
IV	300-422	11,7	CO_2
Total	22-422	30,2	-

*Massa inicial de 4,734 mg.

FONTE: A autora (2018).

Pela Tabela 7 acima, nota-se que as perdas de massa foram semelhantes às obtidas para a rampa de temperatura e, conseqüentemente, com as mesmas moléculas associadas à esta perda.

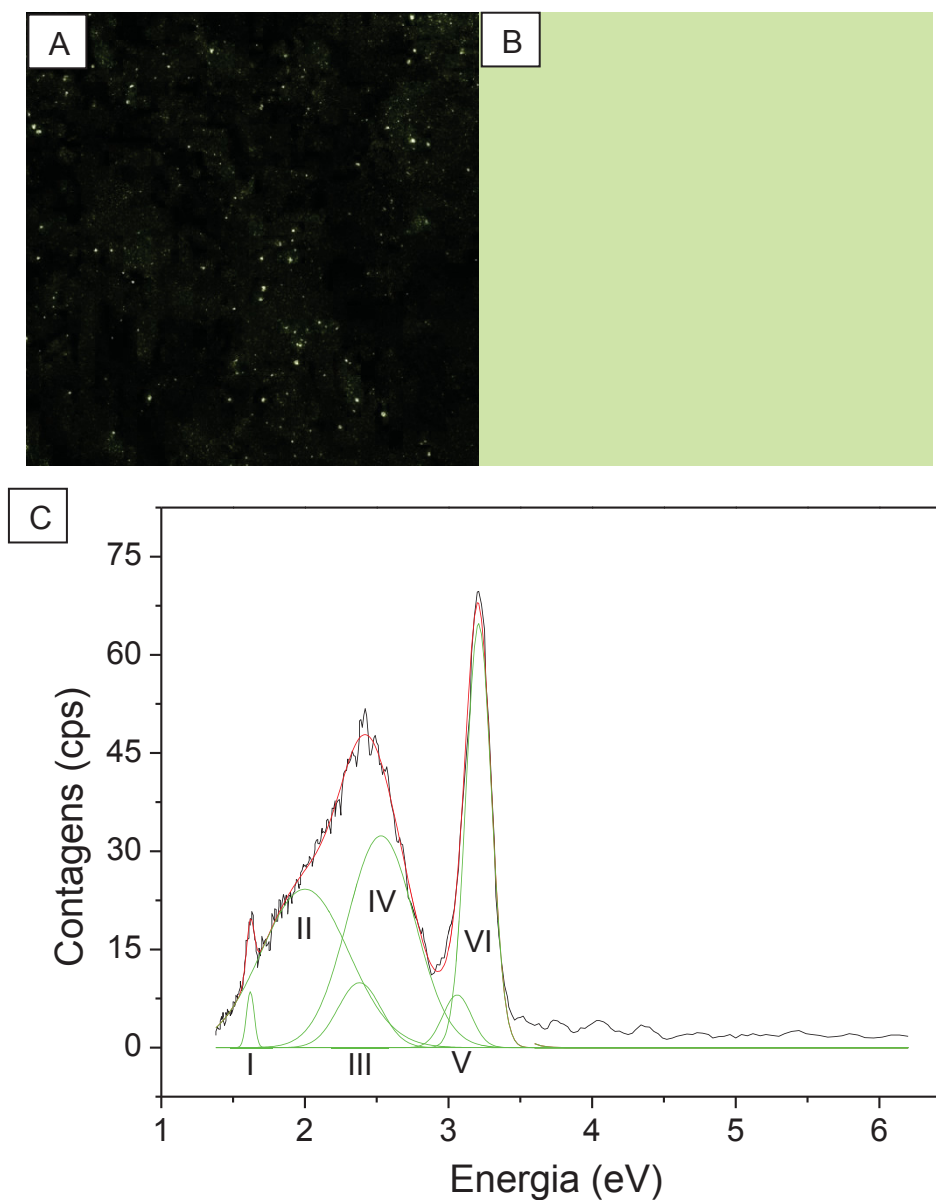
Ainda, a análise de DSC apresentada na Figura 29 (B) indica que nenhum fenômeno (físico ou químico) ocorre com a amostra de 400 a 600°C , certificando mais

uma vez a legitimidade da escolha das condições de temperatura utilizadas nesse processo.

5.1.3 Análise de Microscopia CL

A fim de analisar a emissão luminescente da amostra padrão Np ZnO-3C em temperatura ambiente e inferir sobre seu “*band gap*” e os defeitos presentes na rede, utilizou-se a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura com análise de cathodoluminescência. Os resultados são dispostos na Figura 30.

FIGURA 30 – ANÁLISE DE CL DA AMOSTRA Np ZnO-3C (A) IMAGEM PANCROMÁTICA EM 150X; (B) COR RESULTANTE DO ESPECTRO DE EMISSÃO (C) ESPECTRO DE EMISSÃO.



FONTE: A autora (2018).

Na Figura 30 (A) observa-se a homogeneidade da emissão pancromática da amostra na região verde, mostrada em (B) e calculada conforme o descrito no tópico 4.7.1. Em (C) vemos as bandas deconvoluídas através de valor fixos de energia obtidos pelos dados da literatura. Dessa forma, com bases neste tratamento, construiu-se a Tabela 8 abaixo, que mostra as energias fixadas e as emissões associadas às mesmas.

TABELA 8 – Descrição da origem e energia das contribuições obtidas por CL.

Pico	Energia (eV)	Origem da contribuição	Símbolo	Referência
I	1,62	Vacância de Oxigênio	V_o	Tam <i>et al.</i> (2006) [97]
II	2,00	Vacância de Oxigênio positivamente carregado	V_o^+	Tam <i>et al.</i> (2006) [97]
III	2,38	Antisítio de Oxigênio	O_{Zn}	Tam <i>et al.</i> (2006) [97]
IV	2,53	Vacância de Oxigênio	V_o	Tam <i>et al.</i> (2006) [97]
V	3,06	Vacância de Zinco	V_{Zn}	Tam <i>et al.</i> (2006) [97]
VI	3,21	“Band Gap” do ZnO	<i>Gap</i>	Lin <i>et al.</i> (2001) [98]

FONTE: A autora (2018).

Assim, conclui-se que a amostra Np ZnO-3C tem um *gap* de emissão de aproximadamente 3,21 eV, sendo já menor que o descrito na literatura para o óxido não nanométrico [28], mas dentro do esperado para nanopartículas 3,19-3,37 eV [28,97,98].

Acredita-se ainda que os principais defeitos estão associados à vacância de oxigênio (2,53 eV) e vacância de oxigênio positivamente carregado (2,00 eV). Estes podem estar associados à presença de oxigênio autointersticial, que origina lacunas na estrutura sem perder a proporção atômica (conforme indicado pela análise de EDS do composto apresentada no tópico 5.2.1.1 mais a frente) [99,100].

Dessa forma, de acordo com as análises, conclui-se que a banda de defeitos é a principal responsável pela emissão na região verde, e que, acredita-se que os defeitos de vacância de oxigênio são os mais pronunciados e principais responsáveis por essa emissão.

Por fim, embora todos os defeitos e o gap estejam dispostos aqui conforme o descrito na literatura, estes valores e atribuições são apenas estimados, sendo que poucas bandas referentes a defeitos foram identificadas por estudiosos da área, e as técnicas analíticas ainda são carentes em permitir sua completa elucidação, apesar de se conhecer muito sobre os defeitos pontuais em ZnO [99].

5.1.4 Conclusões Parciais

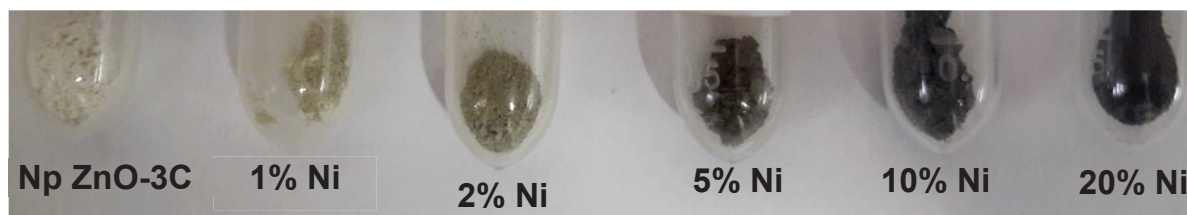
Por uma nova metodologia de síntese sol-gel simples, de baixo custo, eficiente e ambientalmente correto, sob condições de reação moderadas e pH neutro foi possível sintetizar nanopartículas de ZnO com características que possibilitariam o aumento de sua atividade antibacteriana, ou seja, tamanho entre 15 e 50 nm, com distribuição de tamanho homogênea, formato pseudoesférico, grande dispersão e alta cristalinidade (Np ZnO-3C). Dentre os possíveis sistemas cristalinos (hexagonal, sal-gema e blenda), a rota de síntese proporcionou a obtenção de ZnO com sistema hexagonal para todas as amostras produzidas, confirmado pelas distâncias interplanares obtidas por SAED. A necessidade do uso de um agente estabilizante (etilenoglicol) foi confirmada, sendo este responsável por uma melhor (em relação à amostra sem estabilizante Np ZnO-6A) dispersão espacial das nanopartículas. A amostra padrão Np ZnO-3C exibe uma emissão na faixa do visível na região do verde (com um *band gap* associado de 3,21 eV), indicando que esta promoveria fotocatalise mesmo sem dopagem.

5.2 NANOPARTÍCULAS DE ZnO DOPADAS

5.2.1 Nanopartículas de ZnO dopadas com Ni (Np (X%) Ni-ZnO-1A)

As nanopartículas de ZnO dopadas com Ni apresentaram um degradé de cores conforme o mostrado na Figura 31, sendo perceptível a formação de um composto diferente do ZnO não dopado (cor branca).

FIGURA 31 – CORES DAS AMOSTRAS DE ZnO DOPADAS COM Ni



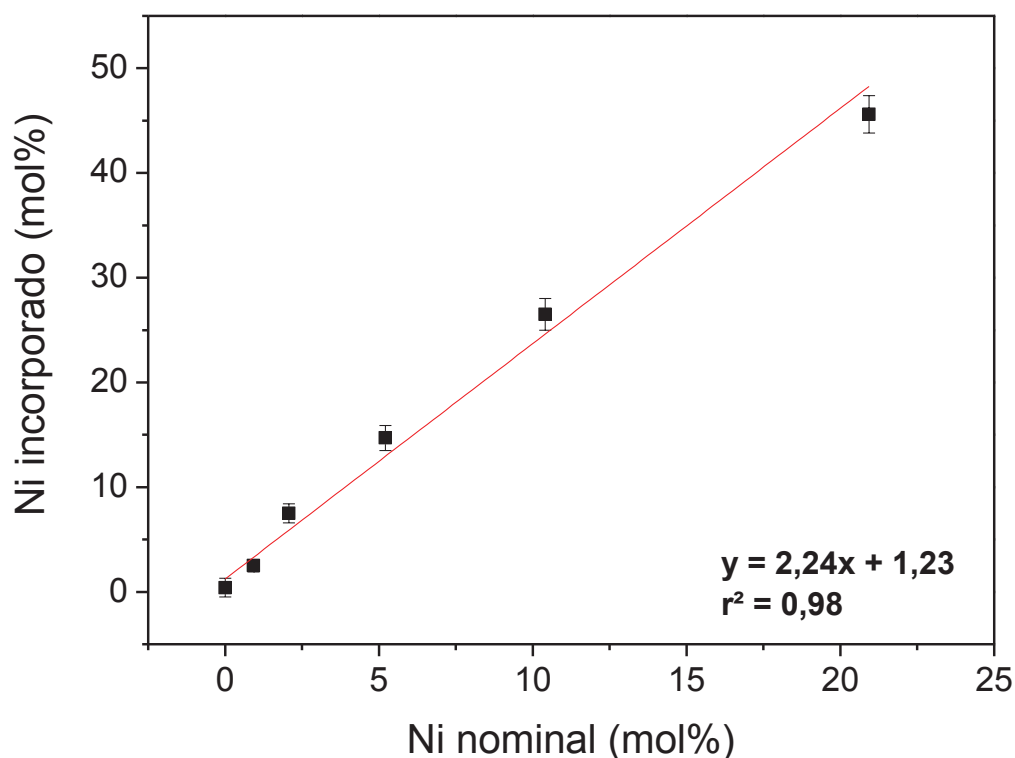
FONTE: A autora (2018).

5.2.1.1 Análise morfológica e elementar por SEM-EDS

A análise de EDS em todas as concentrações de Ni apresentaram apenas níquel (Ni), zinco (Zn), oxigênio (O) e carbono (C). No entanto, o carbono foi associado à fita utilizada para aderir o sólido no porta-amostra do microscópio SEM, e, portanto, este foi descontado dos resultados. Ainda, como a amostra Np ZnO-3C como branco, por ser a amostra produzida pela reação padrão, porém sem a presença de Ni em sua constituição (comprovada pelos resultados da análise de EDS abaixo – Tabela 9).

A partir desta análise, as nanopartículas com diferentes concentrações de Ni foram tratadas, a fim de permitir a correlação entre a quantidade de Ni nominal (referente a percentagem de mols de Ni em relação ao Zn adicionado ao meio reacional) e a real incorporada em relação à percentagem atômica de Zn ($Ni/(Ni+Zn)$). Os resultados para esta análise são descritos no gráfico da Figura 32.

FIGURA 32 – GRÁFICO DA RELAÇÃO ENTRE PORCENTAGEM DE Ni NOMINAL E A INCORPORADA.



FONTE: A autora (2018).

Assim, através da Figura 32 é possível perceber que a incorporação do Ni (calculada em relação ao Zn devido ao controle reacional) apresentou um caráter linear e foi muito mais efetiva que o esperado (Ni nominal), sendo incorporado aproximadamente 3x mais.

Ressalta-se que este valor de Ni foi apenas associado à concentração molar de Zn. Assim, a fim de estabelecer a fórmula mínima do composto sintetizado (Ni-ZnO), foi necessário considerar a quantidade de oxigênio em relação à quantidade de Zn e Ni ($E/(Ni+Zn+O)$), em que E representa um dos elementos Ni ou Zn ou O). Os resultados obtidos foram comparados com os da amostra branco (Np ZnO-3C) e são apresentados na Tabela 9.

TABELA 9 – Composição atômica das nanopartículas de Np (X%) Ni-ZnO-1A.

Amostra	Ni (at%)	Zn (at%)	O (at%)
Np ZnO-3C	0,2±0,7	41±3	59±5
Np (1%) Ni-ZnO-1A	1,2±0,6	47±2	52±3
Np (2%) Ni-ZnO-1A	3,7±0,9	46±3	51±4
Np (5%) Ni-ZnO-1A	7±1	43±3	50±4
Np (10%) Ni-ZnO-1A	15±2	42±3	43±4
Np (20%) Ni-ZnO-1A	28±2	33±2	39±4

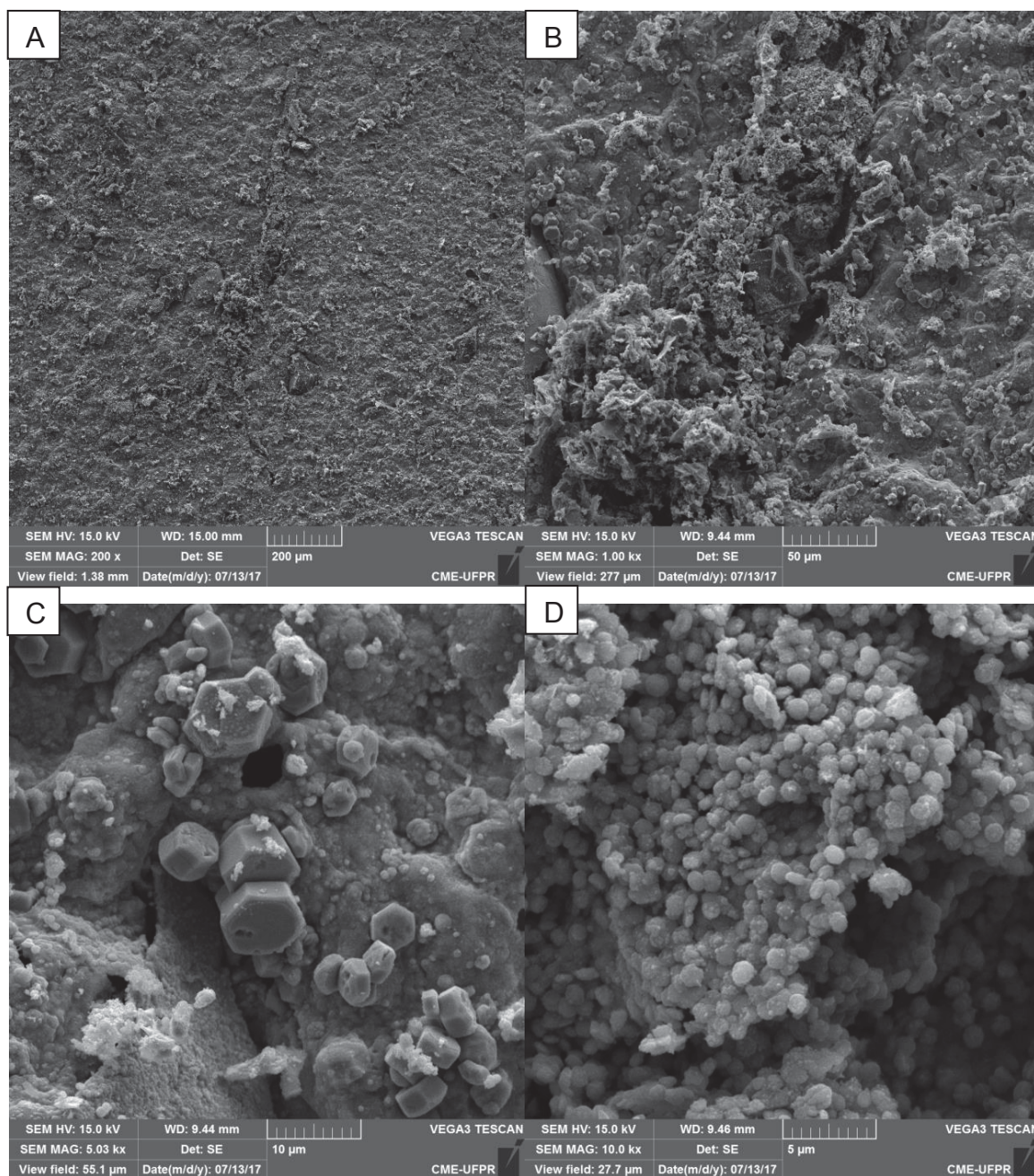
FONTE: A autora (2018).

Em relação à porcentagem de oxigênio apresentada pela amostra NpZnO-3C, há um excesso de em relação ao zinco, todavia, conforme demonstrado na Figura 23 (D), este não está associado à presença de peróxido de zinco. Parte desta diferença poderia ser relacionada ao oxigênio presente na fita de carbono, indicando que os valores reais de oxigênio nas amostras podem ser menores que os obtidos por EDS. No entanto, como a fita de carbono foi utilizada na análise de todas as amostras, sua influência nos resultados foi desconsiderada.

Em relação à quantidade de Ni, igualmente ao apresentado no gráfico da Figura 32, nota-se um excesso de Ni, a ponto de se aproximar das porcentagens relativas ao oxigênio e zinco para o sólido Np (20%) Ni-ZnO-1A.

As imagens obtidas por SEM de uma mesma sessão do pó disperso das nanopartículas Np (5%) Ni-ZnO-1A são apresentadas na Figura 33.

FIGURA 33 – ANÁLISE EM SEM DA NANOPARTÍCULA NP (5%) Ni-ZnO-1A EM: A) 200 X; B) 1 kX; C) 5 kX; D) 10 kX.



FONTE: A autora (2018).

Por meio da Figura 33 observa-se o hábito hexagonal característico do ZnO, apresentado no tópico 2.7, o qual foi obtido em condições brandas de reação, comparando com Zhao (2014), ou seja, com menos processos, sem a necessidade de modificação de pH e com tempo e temperatura de reação inferiores (temperatura de 80°C por 30 min em relação à de 120°C por 17h utilizada por Zhao) [53].

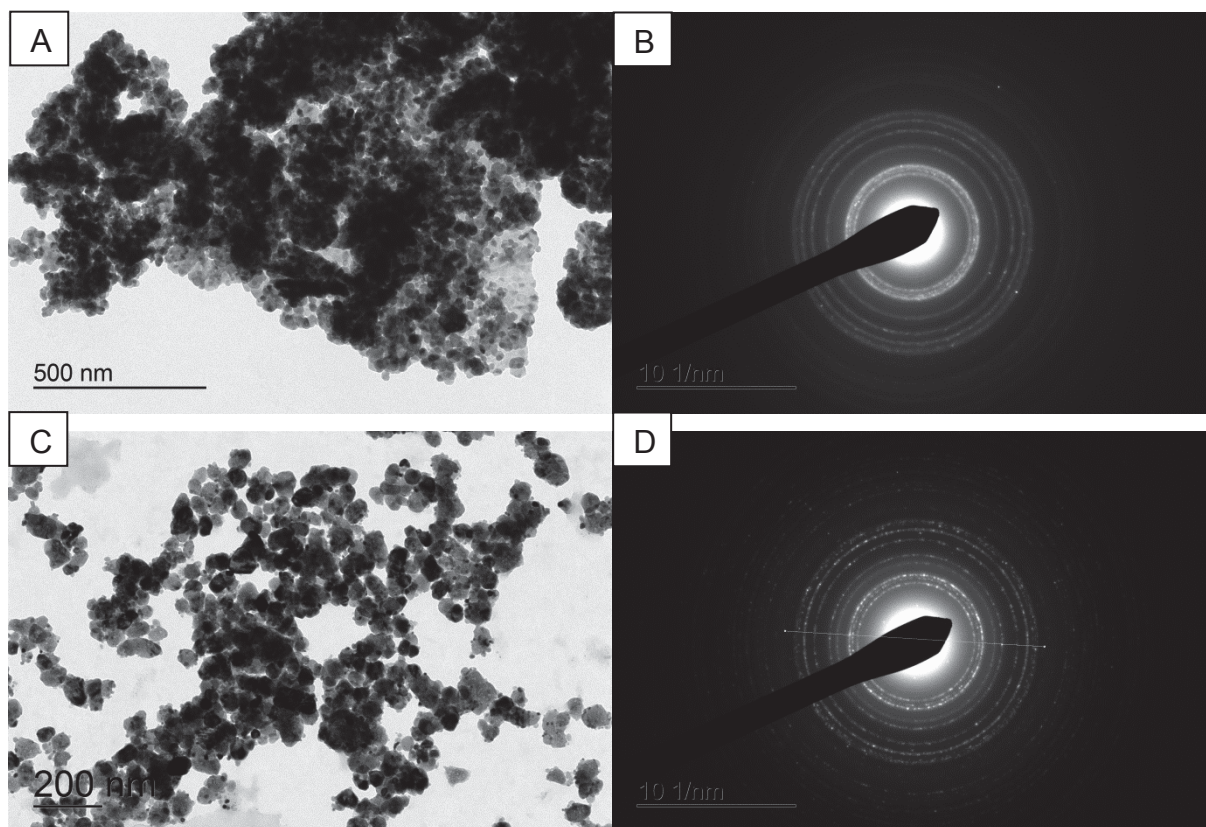
A partir das análises estudadas no presente tópico, evidencia-se a distinção entre a porcentagem real de metal incorporado em ZnO e a porcentagem nominal (relacionada a concentração molar dos reagentes), ou seja, embora 2% de Ni em

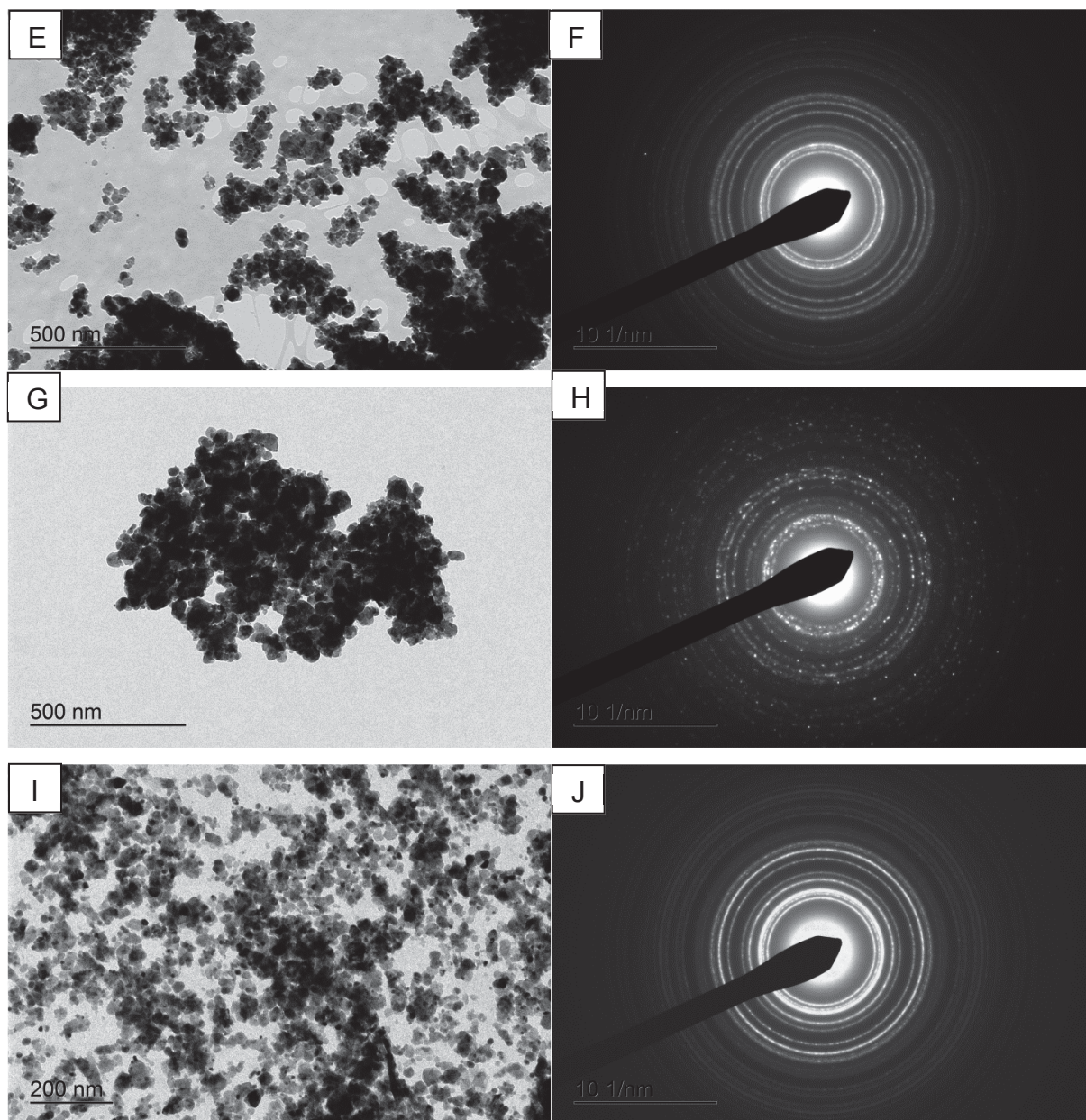
relação ao Zn tenha sido utilizado para a síntese da amostra Np (2%) Ni-ZnO-1A, ao final de todos os processos a quantidade de Ni incorporada é de .

5.2.1.2 Análise morfológica e cristalográfica por TEM- SAED

As imagens e padrões de difração obtidos pela técnica de TEM-SAED para as nanopartículas dopadas com Ni são apresentados na Figura 34.

FIGURA 34 – ANÁLISE EM TEM-SAED DAS NANOPARTÍCULAS Np (X%) Ni-ZnO-1A: A) X= 1% OBTIDA A 15 kX; B) IMAGEM SAED DE X=1%; C) X= 2% OBTIDA A 15 kX; D) IMAGEM SAED DE X=2%; E) X= 5% OBTIDA A 15 kX; F) IMAGEM SAED DE X=5%; G) X= 10% OBTIDA A 15 kX; H) IMAGEM SAED DE X=10%; I) X= 20% OBTIDA A 20 kX; J) IMAGEM SAED DE X=20%.

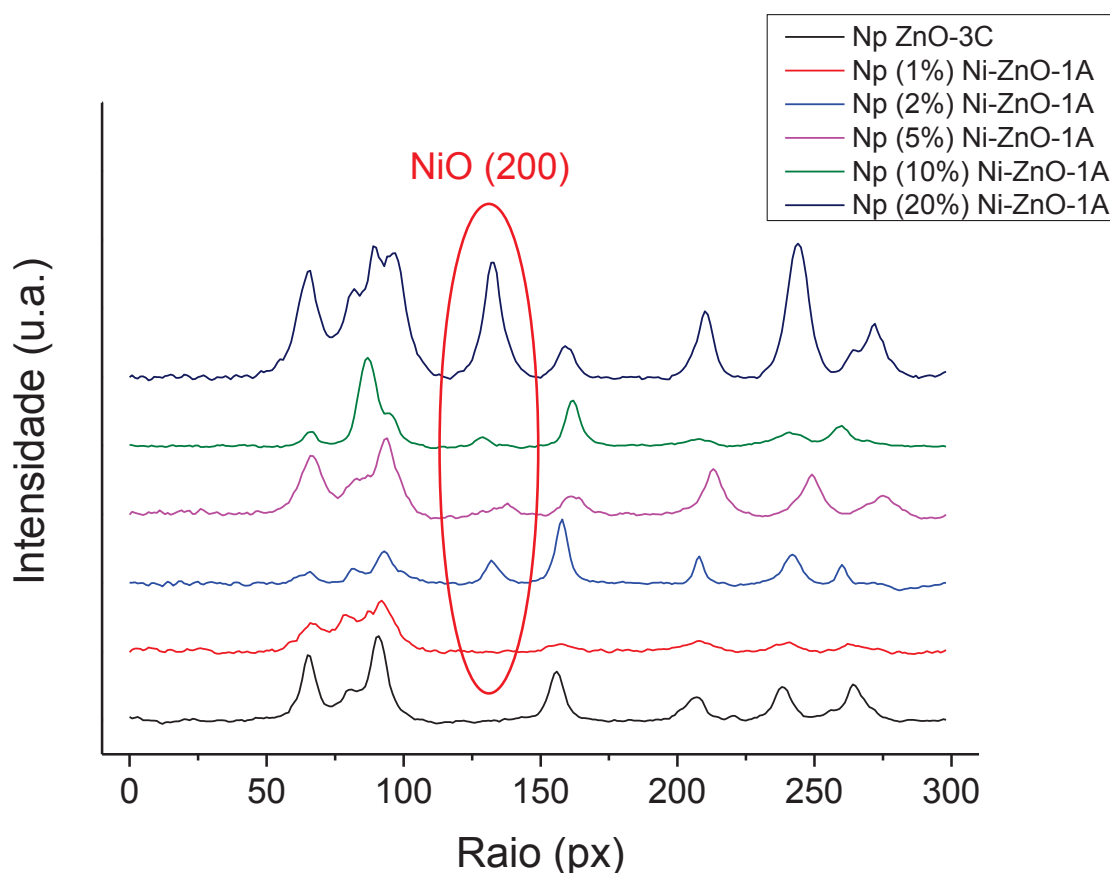




FONTE: A autora (2018).

A partir da Figura 34 observa-se que a dispersão das partículas foi mantida, em relação a Np ZnO-3C (padrão), e em alguns casos como em (I) foi aprimorada. Ainda, analisando as imagens de SAED verifica-se que a cristalinidade típica não foi alterada pela presença do dopante. Os padrões de difrações das nanopartículas dopadas são apresentados, em comparação com o do padrão, na Figura 35.

FIGURA 35 – PADRÕES DE DIFRAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE ZnO DOPADAS COM Ni.



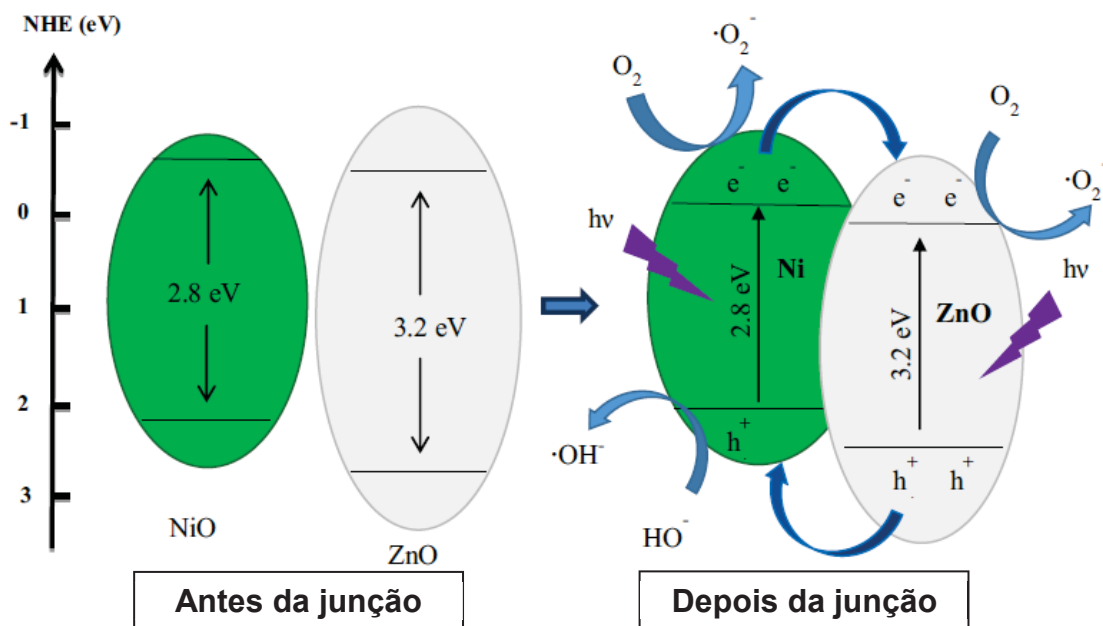
FONTE: A autora (2018).

A partir do gráfico da Figura 35, verifica-se o surgimento de picos ausentes no composto Np ZnO-3C com o aumento da quantidade de Ni dopante. Estes picos foram atribuídos à formação de óxido de níquel (NiO) de maneira local no cristal de óxido de zinco, com o pico em d igual a $2,064 \pm 0,004$ Å (200) em destaque. Este resultado está de acordo com o descrito na literatura, e a ficha padrão JCPDS PDF n° 47-1049 (Anexo E), com o NiO apresentando um sistema cúbico, com grupo espacial Fm-3m (no. 225) e parâmetro de rede a igual a 4,1771 Å [101,102]. Esta formação do óxido pode estar associada ao excesso de Ni presente nos sólidos, uma vez que, conforme discutido no tópico 5.2.1.2, aproximadamente 2x mais Ni foi incorporado.

Embora, tenha ocorrido formação de um óxido de níquel, este não resultaria em uma diminuição da atividade catalítica do ZnO, uma vez que conforme discutido anteriormente, o NiO também apresenta atividade antibacteriana. Ainda, estudos recentes indicam que a associação de ambos os óxidos de Ni e Zn facilitam a

promoção dos elétrons e absorção do feixe luminoso. Neste sistema, o Ni funcionaria como captador da energia luminosa e haveria transferência de elétrons e buracos entre os óxidos, promovendo uma liberação de fótons mais eficiente e intensa [18,101–104]. Um exemplo da ação conjunta é apresentado na Figura 36.

FIGURA 36 – ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DO PAR NiO-ZnO.



FONTE: Adaptado de ROGOZEA (2017) [61].

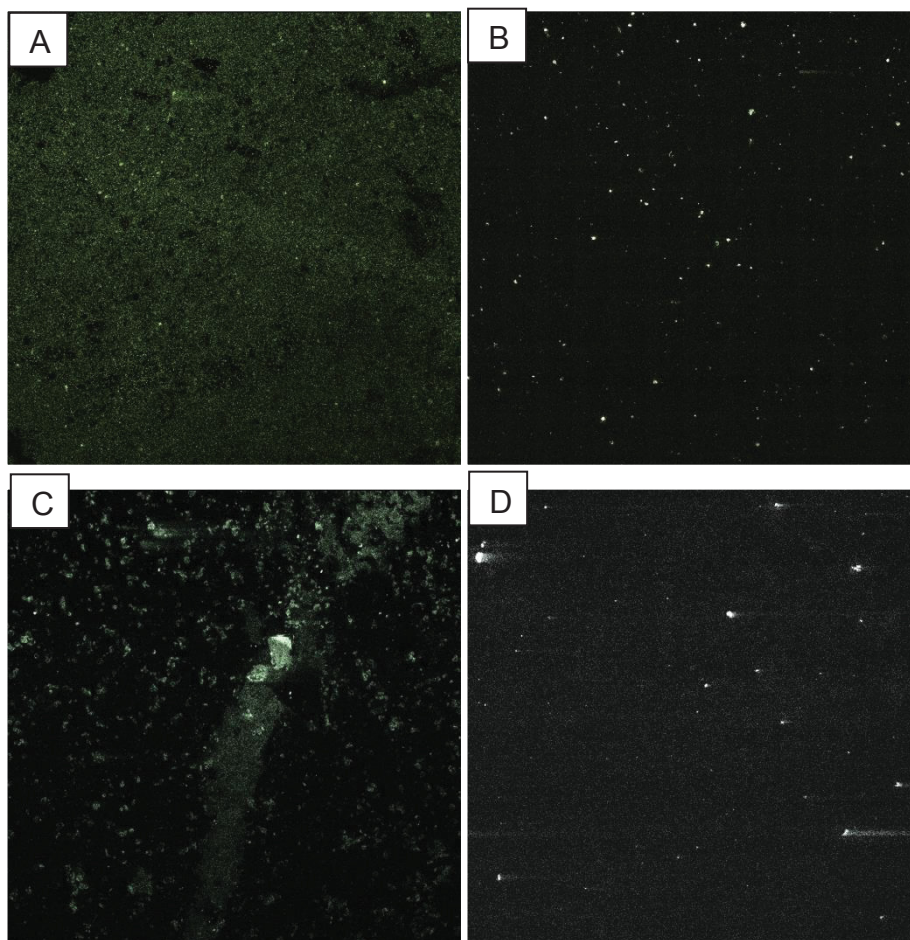
Desta forma, a formação do composto NiO-ZnO, aumentaria a atividade fotocatalítica do ZnO, mesmo sem a alteração de seu *band gap*.

Por fim, da Figura 35 ainda, uma distorção do padrão de difração para raios maiores (menor erro) é observada, com um pequeno aumento dos raios (diminuição dos d) em relação aos do padrão Np ZnO-3C, aumentando gradualmente com a quantidade de Ni adicionado (1-20%), o que indica uma distorção da rede cristalina que pode estar associada a defeitos substitucionais de Ni ou intersticiais causados pela presença de NiO na rede [79,81].

5.2.1.3 Análise de Catodoluminescência (CL)

As imagens pancromáticas de Catodoluminescência em 150x obtidas para as nanopartículas Np (1%) Ni-ZnO-1A, Np (2%) Ni-ZnO-1A, Np (5%) Ni-ZnO-1A e Np (10%) Ni-ZnO-1A são descritas na Figura 37.

FIGURA 37 – IMAGEM PANCROMÁTICAS DE CL DAS AMOSTRAS (A) Np (1%) Ni-ZnO-1A; (B) Np (2%) Ni-ZnO-1A; (C) Np (5%) Ni-ZnO-1A; e (D) Np (10%) Ni-ZnO-1A.

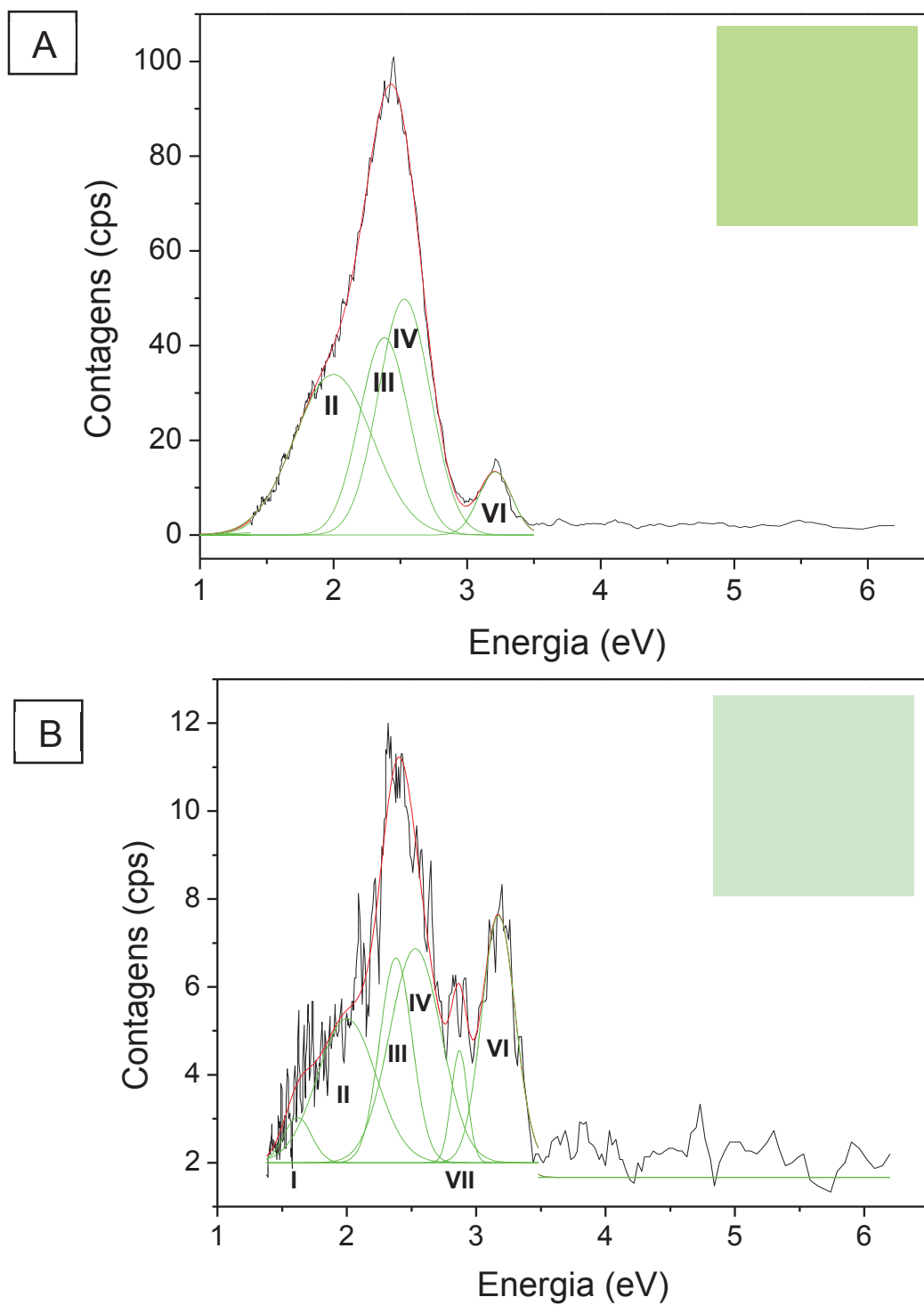


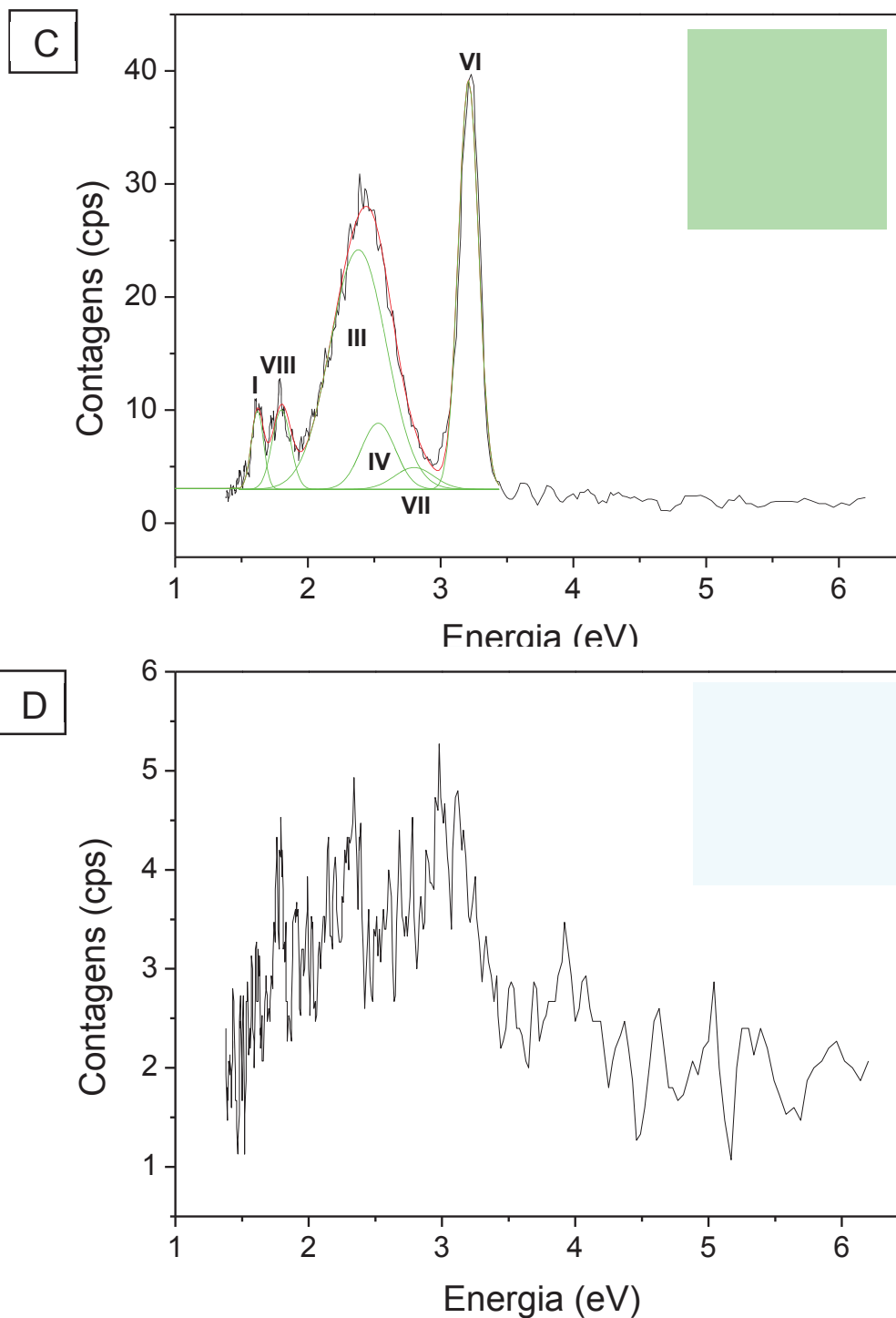
FONTE: A autora (2018).

Com base nas imagens pancromáticas de CL (Figura 37), verifica-se uma diminuição da luminescência à medida que aumenta a quantidade de Ni na amostra, de modo que os resultados de CL para a amostra Np (20%) Ni-ZnO-1A não foram retratados, pois esta praticamente não exibiu luminescência.

Visto que as análises de catodoluminescência foram realizadas com o intuito de aferir a quantidade de energia luminosa que é emitida pelas amostras, a faixa de energia que essa liberação ocorre e inferir sobre as possíveis origens desta emissão, os espectros de CL foram deconvoluídos e são apresentados na Figura 38, em conjunto com a cor resultante da emissão (calculada conforme o descrito no tópico 4.7.1).

FIGURA 38 - ESPECTRO DE CL DECONVOLUIDO DAS AMOSTRAS COM A COR RESULTANTE ASSOCIADA (A) Np (1%) Ni-ZnO-1A; (B) Np (2%) Ni-ZnO-1A; (C) Np (5%) Ni-ZnO-1A; e (D) Np (10%) Ni-ZnO-1A.





FONTE: A autora (2018).

Com base na Figura 38 que todas as amostras apresentaram emissão pancromática verde (exceto em (D), a qual foi desconsiderada devido à sua baixa contagem), diferenciando-se muito pouco da obtida para a amostra padrão sem dopagem com Ni (Np ZnO-3C). Ainda, em (D) nota-se que não foi possível deconvoluir o sinal, muito menos distinguir os picos para a amostra Np (10%) Ni-ZnO-1A. Isto é devido à baixa intensidade do sinal de catodoluminescência, com um máximo de

contagens de 6 cps (contagens por segundo), sendo sua emissão na faixa analisada praticamente inexistente.

Embora a deconvolução e numeração dos espectros tenham sido realizadas com base nos parâmetros de energia apresentados na Tabela 10, outras bandas não previstas surgem à medida que a porcentagem de níquel nas amostras é aumentada.

TABELA 10 – Descrição da origem e energia das contribuições obtidas por CL.

Pico	Energia (eV)	Origem da contribuição	Símbolo	Referência
I	1,62	Vacância de Oxigênio	V_o	Tam <i>et al.</i> (2006) [97]
II	2,00	Vacância de Oxigênio positivamente carregado	V_o^+	Tam <i>et al.</i> (2006) [97]
III	2,38	Antisítio de Oxigênio	O_{Zn}	Tam <i>et al.</i> (2006) [97]
IV	2,53	Vacância de Zinco negativamente carregado	V_{Zn^-}	Tam <i>et al.</i> (2006) [97]
V	3,06	Vacância de Zinco	V_{Zn}	Tam <i>et al.</i> (2006) [97]
VI	3,21	“Band Gap” do ZnO	<i>Gap</i>	Lin <i>et al.</i> (2001) [98]
VII	2,80	“Band Gap” do NiO	<i>Gap</i>	Rogozee <i>et al.</i> (2017) [61]
VIII	1,80	Vacância de Oxigênio em NiO	V_o^{NiO}	Zhang <i>et al.</i> (2012) [105]

FONTE: A autora (2018).

Uma diminuição da intensidade de luminescência com o aumento de Ni na amostra é constatada, ou seja, quanto maior a incorporação de Ni na amostra menor sua emissão. No entanto, para o sólido Np (5%) Ni-ZnO-1A, verifica-se um aumento de emissão (em relação ao Np (2%) Ni-ZnO-1A, Np (10%) Ni-ZnO-1A e Np (20%) Ni-ZnO-1A), uma diminuição da diferença de intensidade entre os *gaps* e a banda de defeitos e inversão do pico de maior intensidade (em relação ao sólido Np (1%) Ni-ZnO-1A), com os picos dos *gaps* ligeiramente mais intensos que os referentes à banda de defeitos. Dessa forma, há indicação de uma organização da estrutura cristalina da amostra, com melhor distinção entre os picos e com o surgimento de um pico em 1,80 eV (associado a vacância de oxigênio na rede do NiO), evidenciando uma mudança na forma como o NiO se encontra na rede cristalina do ZnO.

Comparando as possíveis origens de emissões amostra Np ZnO-3C (que apresentou todos os defeitos de I-V citados na Tabela 12), com as da amostra Np (1%) Ni-ZnO-1A, verifica-se que esta última não apresentou vacância de zinco nem

vacância de oxigênio de baixa energia, indicando o preenchimento destes sítios vacantes com o Ni incorporado. Este preenchimento de sítios com Ni pode ser igualmente inferido para as amostras Np (2%) Ni-ZnO-1A e Np (5%) Ni-ZnO-1A, que não apresentaram o pico V, indicando preenchimento de sítios vacantes de Zn. Ainda, para estas amostras surge um pico com energia de 2,80 eV associado à formação do composto NiO (*band gap*), o qual presume-se ser formado após preenchimento dos sítios vacantes do ZnO, motivo pelo qual há pouca variação na cor resultante (verde) da soma das emissões, sendo que a emissão referente ao ZnO sobrepõe a do NiO em quantidade, embora ambos os compostos sejam fotoativos.

Ressalta-se que embora o *band gap* seja um dos principais responsáveis pela atividade fotocatalítica não é o único, sendo que estágios intermediários entre a BV e a BC podem gerar transições de menor energia. Estes estágios são gerados principalmente por defeitos causados por impurezas e dopagens, os quais podem elevar na atividade fotocatalítica do composto, no entanto a imputação das energias destes defeitos não é inteiramente elucidada ainda [24,25,56,61].

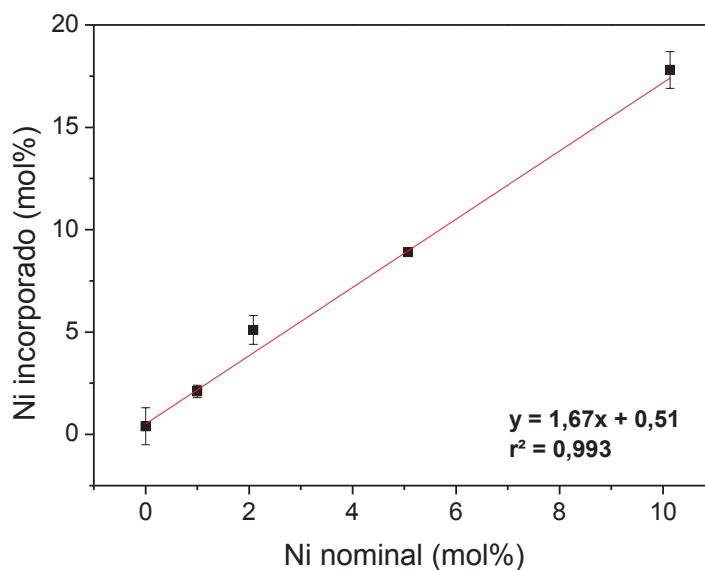
5.2.2 Nanopartículas de ZnO dopadas com Ni (Np (X%) Ni-ZnO-2A)

Na tentativa de evitar a formação de óxido de níquel, uma nova rota de síntese para a dopagem com este metal foi testada, na qual a adição do acetato de zinco é realizada antes da do acetato de níquel.

5.2.2.1 Análise morfológica e elementar por SEM-EDS

A análise de EDS mostrou-se semelhante a das amostras Np (X%) Ni-ZnO-1A, apresentando apenas níquel (Ni), zinco (Zn), oxigênio (O) e carbono (C) como resultado. No entanto, este último foi associado à fita de carbono utilizada para colar o sólido no porta-amostra do microscópio, e, portanto, descontado dos resultados. Os resultados da correlação entre a quantidade de Ni nominal e a real incorporada em relação à porcentagem atômica de Zn ($Ni/(Ni+Zn)$) são apresentados no gráfico da Figura 39.

FIGURA 39 – GRÁFICO DA RELAÇÃO ENTRE PORCENTAGEM DE Ni NOMINAL E A INCORPORADA.



FONTE: A autora (2018).

Assim, através da Figura 39 é possível perceber que a incorporação do Ni (calculada em relação ao Zn devido ao controle reacional) apresentou um caráter linear com coeficiente menor que para as amostras de Np (X%) Ni-ZnO-1A, indicando que a inversão de adição diminui a quantidade de Ni incorporada.

Como a quantidade de Ni incorporado foi apenas associado à concentração molar de Zn, a fim de estabelecer a fórmula mínima do composto sintetizado, foi necessário levar em conta a quantidade de oxigênio em relação à quantidade de Zn e Ni ($E/(Ni+Zn+O)$, em que E representa um dos elementos Ni ou Zn ou O). Os resultados obtidos foram comparados com os da amostra branco (Np ZnO-3C) e são apresentados na Tabela 11, na qual observa-se que as concentrações de Ni se aproximam de 1%, 2%, 5% e 10% na composição total (considerando o oxigênio presente no sólido).

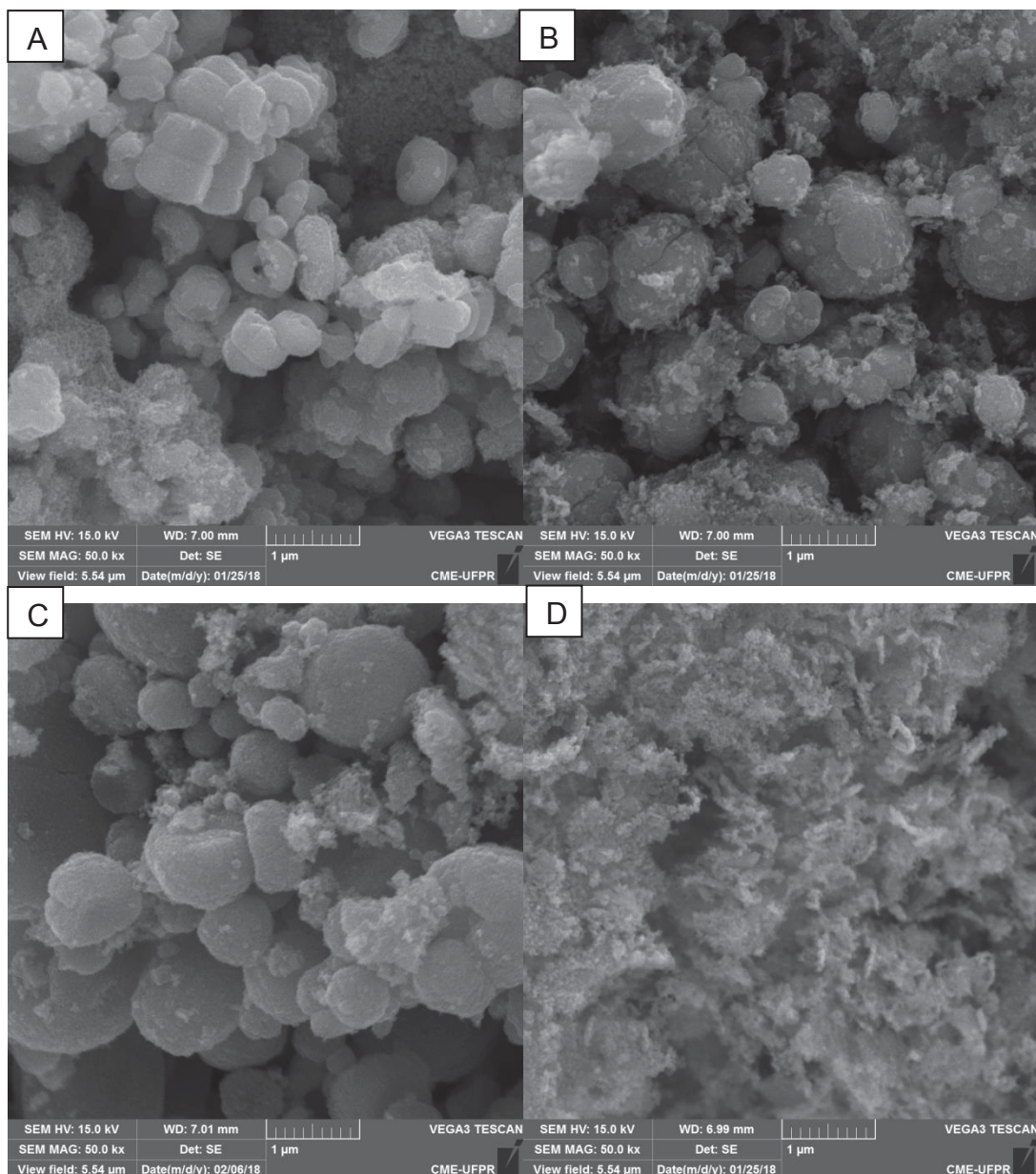
TABELA 11 – Composição atômica das nanopartículas de Np (X%) Ni-ZnO-2A.

Amostra	Ni (at%)	Zn (at%)	O (at%)
Np ZnO-3C	0,2±0,7	41±3	59±5
Np (1%) Ni-ZnO-2A	1,1±0,3	53±1	46±2
Np (2%) Ni-ZnO-2A	2,8±0,7	52±2	46±3
Np (5%) Ni-ZnO-2A	6±0,5	43±1	51±2
Np (10%) Ni-ZnO-2A	10±1	44±2	46±3

FONTE: A autora (2018).

As imagens obtidas por SEM das nanopartículas com diferentes porcentagens de Ni são apresentadas na Figura 40.

FIGURA 40 – ANÁLISE EM SEM DAS NANOPARTÍCULAS Np (X%) Ni-ZnO-2A A 50 kX ONDE:
A) X=1%; B) X=2%; C) X=5%; D) X=10%.



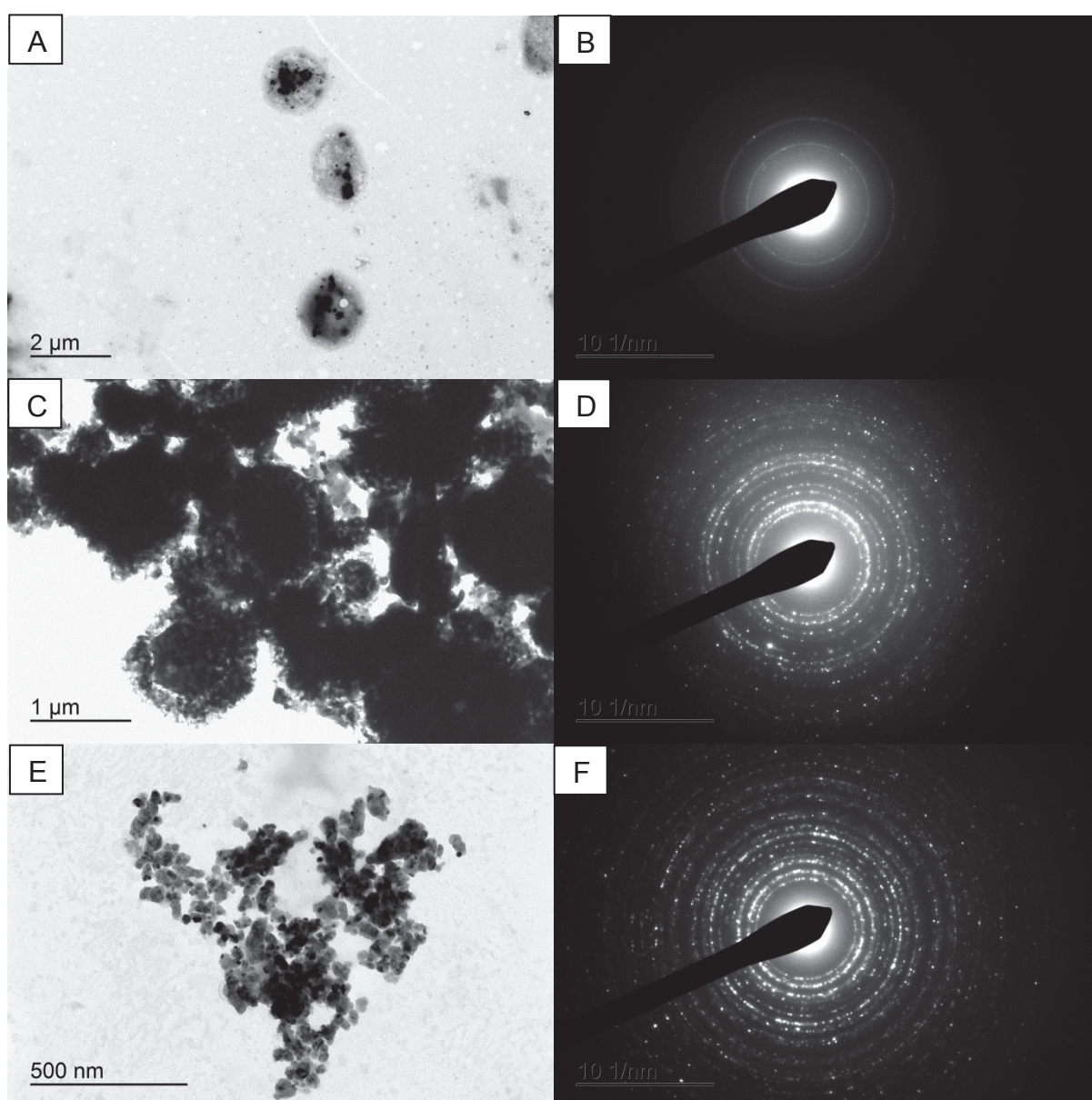
FONTE: A autora (2018).

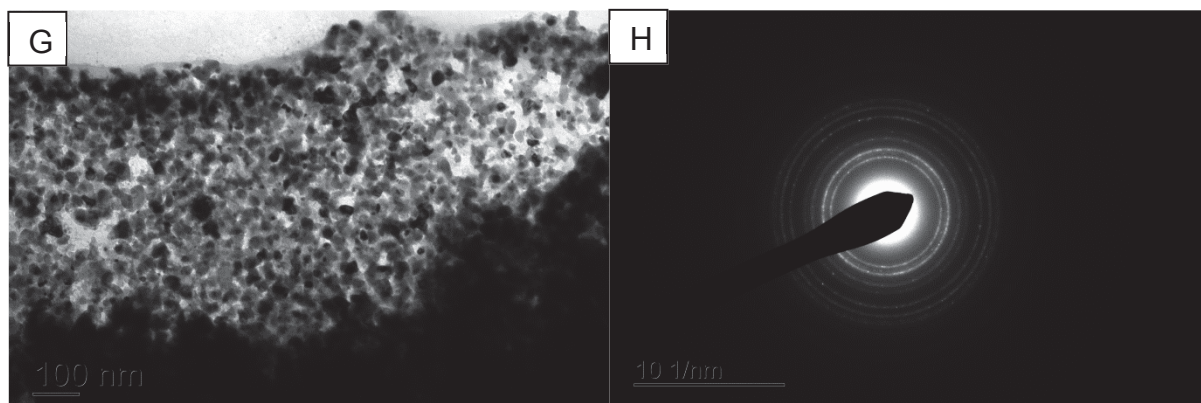
Por meio da Figura 40 pode-se perceber que o hábito hexagonal característico do ZnO foi modificado pela dopagem com Ni na síntese 2A (comparando como o obtido para a amostra Np (5%) Ni ZnO 1A mostrado na Figura 33), observando-se um buraco em sua estrutura em (A) e mudança completa em (B), (C) e (D), indicando uma diferenciação das estruturas obtidas pelos dois métodos de síntese.

5.2.2.2 Análise morfológica e cristalográfica por TEM- SAED

Como as análises de SEM-EDS mostraram alterações das amostras Np (X%) Ni ZnO-2A em relação as Np (X%) Ni ZnO-1A, essas foram analisadas por TEM-SAED a fim de comprovar a formação ou não de NiO. As imagens e padrões de difração obtidos pela técnica de TEM-SAED são apresentados na Figura 41.

FIGURA 41 – ANÁLISE EM TEM-SAED DAS NANOPARTÍCULAS NP (X%) Ni-ZnO-2A: A) X= 1% OBTIDA A 2 kX; B) IMAGEM SAED DE X=1%; C) X= 2% OBTIDA A 5 kX; D) IMAGEM SAED DE X=2%; E) X= 5% OBTIDA A 15 kX; F) IMAGEM SAED DE X=5%; G) X= 10% OBTIDA A 15 kX; H) IMAGEM SAED DE X=10%.

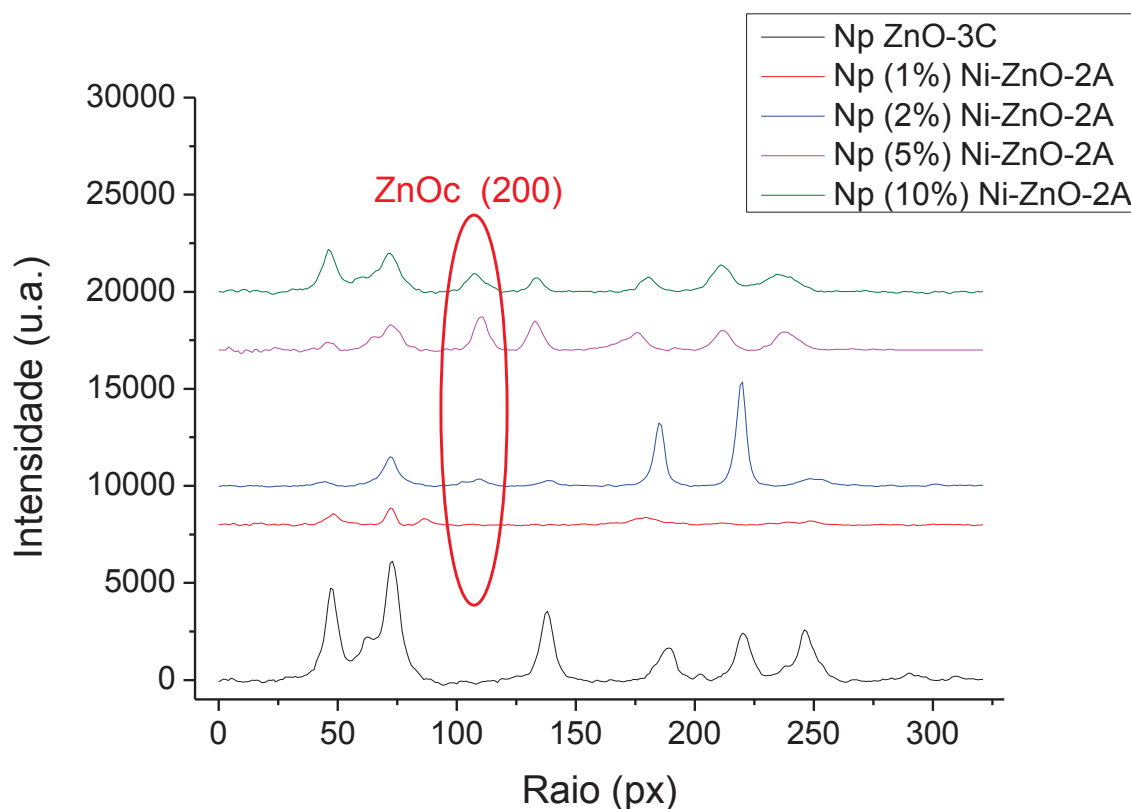




FONTE: A autora (2018).

A partir da Figura 41 pode-se observar que a dispersão espacial das partículas ficou muito próxima das obtidas para as nanopartículas pela rota 1A, embora um pouco mais aglomerada. Verifica-se igualmente pelas imagens de SAED que a cristalinidade não foi alterada, sendo estas partículas cristalinas. Assim, os padrões de difrações das nanopartículas Np (X%) Ni-ZnO-2A são apresentados, em comparação com o do padrão, na Figura 42.

FIGURA 42 – PADRÕES DE DIFRAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE ZnO DOPADAS COM Ni.



FONTE: A autora (2018).

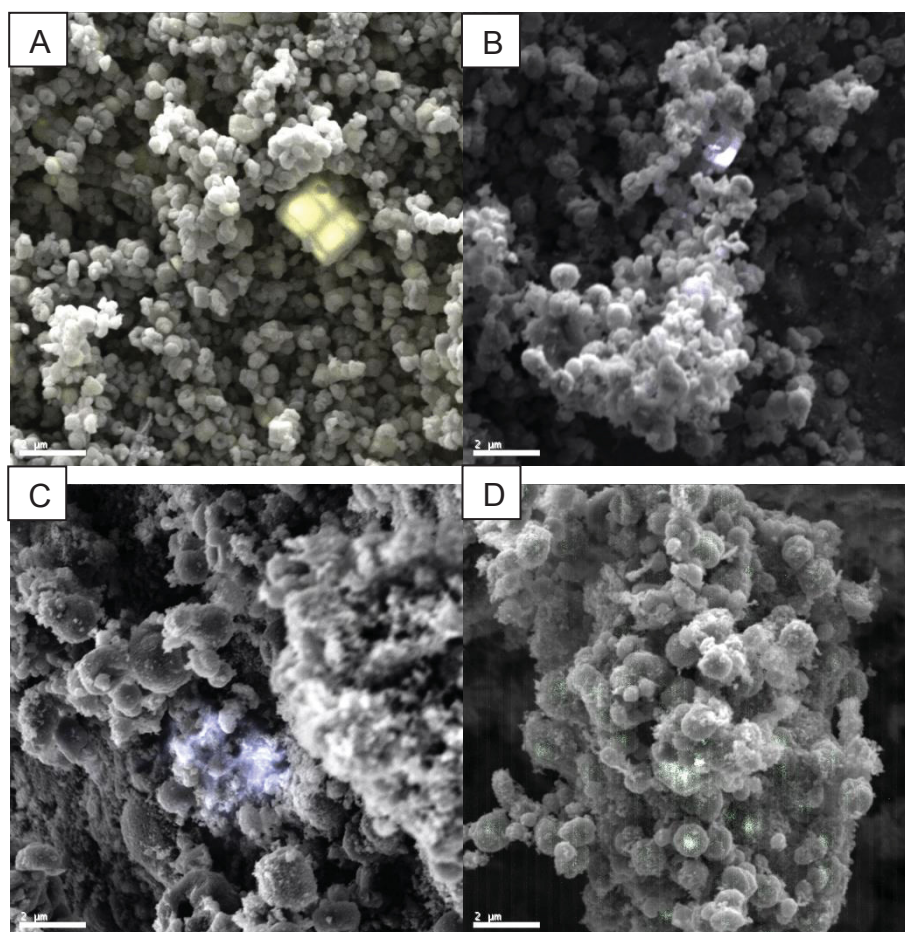
A partir do gráfico da Figura 42, o que a modificação na rota de síntese impediu a formação do NiO, e o pico em destaque (circulado em vermelho apresentou d igual a $2,144 \pm 0,005$ Å (200) aproximando-se do padrão de difração do composto ZnO (ficha padrão JCPDS PDF nº 77-191 - Anexo C), que apresenta um sistema cúbico, com grupo espacial Fm-3m (no. 225) e parâmetro de rede a igual a 4,28000 Å. Ainda, nas amostras com maior concentração de Ni observa-se uma distorção do padrão de difração para raios maiores (menor erro), indicando uma distorção da rede cristalina, podendo esta ser associada a defeitos substitucionais ou intersticiais de Ni na rede do ZnO [79,81]. Esta distorção foi diferente da observada para as amostras Np (X%) Ni-ZnO-1A, sendo que para esta houve um aumento dos raios (diminuição dos d) em relação aos do padrão Np ZnO-3C, enquanto que para as amostras obtidas pela nova rota (Np (X%) Ni-ZnO-2A) houve uma pequena diminuição dos raios (aumento dos d).

Desta forma, com base nos resultados de MEV-EDS e do TEM-SAED, conclui-se que para as amostras Np (X%) Ni-ZnO-1A houve a formação do NiO na rede cristalina do ZnO, enquanto que para as amostras Np (X%) Ni-ZnO-2A, pela simples alteração da sequência da adição dos reagentes, formou-se o composto de interesse Ni-ZnO (a ficha do ZnO foi utilizado como referência). Esta diferença de produtos formados pode estar relacionada à cinética das reações que se processam durante a síntese e dopagem, com velocidade das reações que conduzem a formação de NiO (nas condições de reação) superior à do ZnO, formando o NiO quando seu precursor é adicionado antes (no caso da síntese Np (X%) Ni-ZnO-1A). No entanto, quando o Zn é adicionado por primeiro a solução as reações que geram a incorporação do Ni na rede do ZnO são favorecida. Esta desigualdade dos produtos obtidos pelas duas rotas de sínteses justifica ainda a diferença observada entre seus hábitos cristalinos (comparando a Figura 33 e 40) e entre suas regiões e intensidades de emissões em CL, as quais serão apresentadas no próximo tópico.

5.2.2.3 Análise de Catodoluminescência (CL)

As imagens pancromáticas de Catodoluminescência somadas as imagens de SEM obtidas em 5 kX para as nanopartículas Np (1%) Ni-ZnO-2A, Np (5%) Ni-ZnO-2A e Np (10%) Ni-ZnO-2A, e em 3,7 kX para a Np (2%) Ni-ZnO-2A, são descritas na Figura 43.

FIGURA 43 – IMAGEM DE SEM SOMADA AS IMAGENS PANCROMÁTICAS DE CL DAS AMOSTRAS (A) Np (1%) Ni-ZnO-2A; (B) Np (2%) Ni-ZnO-2A; (C) Np (5%) Ni-ZnO-2A; (D) Np (10%) Ni-ZnO-2A.

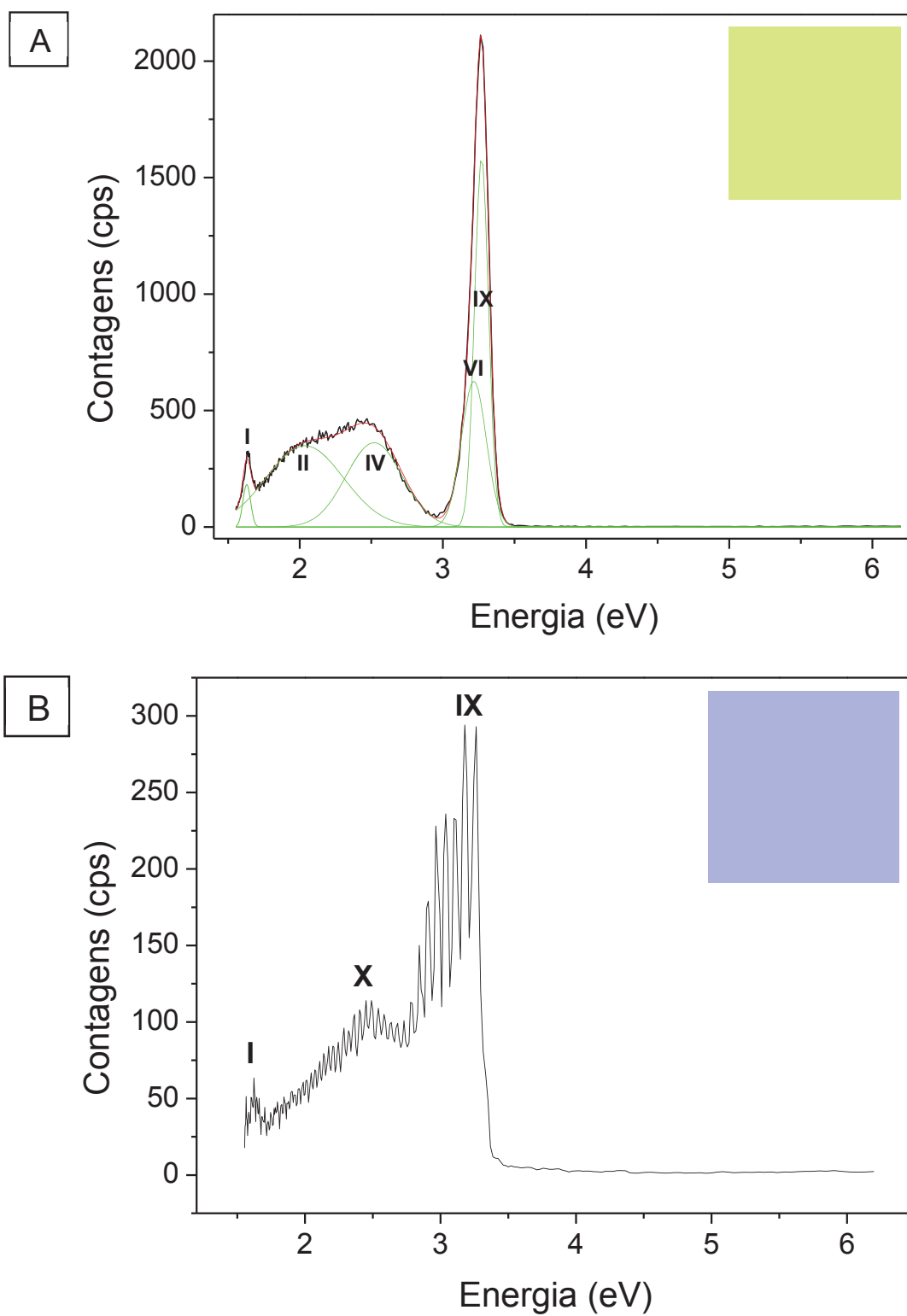


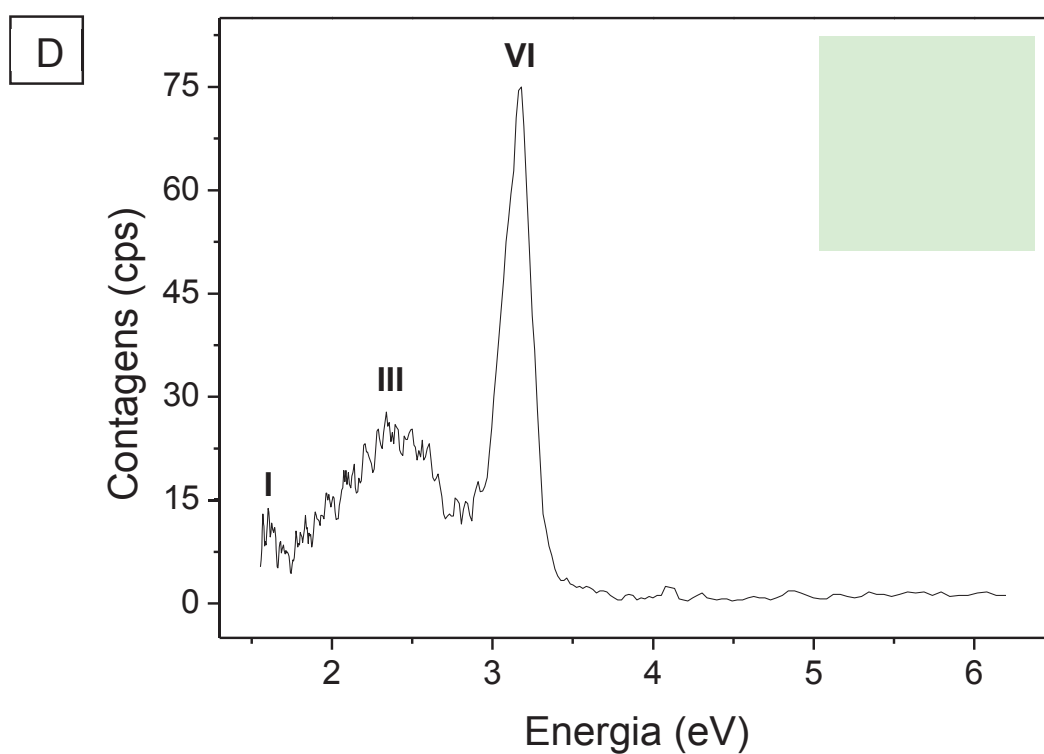
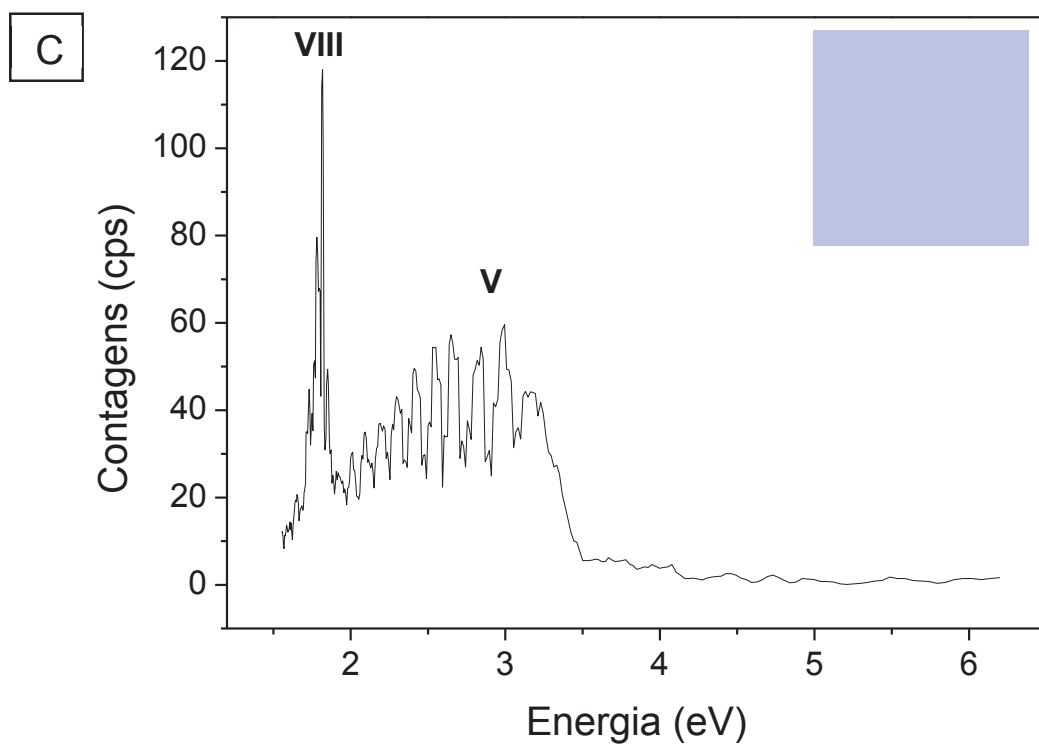
FONTE: A autora (2018).

A Figura 43 evidencia a homogeneidade da luminescência nas diferentes amostras, sendo que os pontos de maior emissão foram destacados. Ainda, nota-se a alteração das intensidades e das cores das emissões obtidas para as amostras nesta rota de síntese e em relação às obtidas para as amostras Np (X%) Ni-ZnO-1A.

Desta forma, a fim de diferenciar as origens destas emissões os gráficos de CL foram deconvoluídos e são apresentados na Figura 44, em conjunto com a cor resultante da emissão (calculada conforme o descrito no tópico 4.7.1).

FIGURA 44 – ESPECTRO DE CL DECONVOLUIDO COM A COR RESULTANTE ASSOCIADA DAS AMOSTRAS (A) Np (1%) Ni-ZnO-2A; (B) Np (2%) Ni-ZnO-2A; (C) Np (5%) Ni-ZnO-2A; E (D) Np (10%) Ni-ZnO-2A.





FONTE: A autora (2018).

Com base na Figura 44 verifica-se que os resultados obtidos para as novas amostras diferenciaram-se significativamente dos das Np (X%) Ni-ZnO-1A (tópico 5.2.1.3), sendo muitos dos picos atribuídos para estas não surgem para as Np (X%) Ni-ZnO-2A. Ainda, as cores das emissões se diferenciaram muito de todas

obtidas até o momento com emissões em violeta sendo observadas em (B) e (C). No entanto, semelhantemente ao observado no primeiro ensaio de dopagem (1A) com o aumento da dopagem com Ni houve uma (pequena) diminuição da intensidade de luminescência das amostras.

Tentativas de identificação dos defeitos associados às bandas de emissão foram feitas para os espectros que se aproximaram dos encontrados nos arquivos de referência, porém, para os que se distanciaram deste, não foi possível estabelecer os picos presentes na amostra, principalmente pelo fato de estarem com um perfil de oscilação “serrilhado”, semelhante ao encontrado na literatura para análises de fotoluminescência do ZnS enriquecido com Zn e do ZnO dopado com Fe [106,107]. Este padrão refere-se a uma assinatura dos estados associados à incorporação de átomos de Ni substitucionais na rede de ZnO produzindo uma alteração da estrutura cristalina deste material (de hexagonal para cúbica – observada nos padrões de SAED).

Embora não foi possível deconvoluir todos os espectros obtidos (somente para a amostra Np (1%) Ni-ZnO-2A) as zonas de picos foram identificadas. Ainda, as cores de emissão das amostras nas diferentes porcentagens de Ni deram um indicativo de suas atividades fotocatalíticas (antibacteriana), que devem ter aumentado uma vez que as energias se deslocaram para a região do visível em uma faixa de energia menor que a para o ZnO puro. Portanto, para as nanopartículas Np (1%) Ni-ZnO-2A não observa-se grande diferença na cor da emissão em relação as Np (X%) Ni-ZnO-1A, mas já para as nanopartículas com 2 e 5% uma emissão violeta é obtida, e para as com 10% uma emissão azul bem clara.

Apesar da deconvolução e numeração dos espectros tenham sido realizadas com base nos parâmetros de energia apresentados na Tabela 12, outras bandas não previstas surgem à medida que a porcentagem de níquel nas amostras é aumentada, por isso, para amostra Np (1%) Ni-ZnO-2A surge dois picos associados ao *gap* do ZnO, indicam um início de degenerescência do *gap*.

Além disso, convém ressaltar que embora todos os defeitos e o *gap* estejam dispostos aqui conforme o descrito na literatura, estes valores e atribuições são apenas estimados, sendo que poucas bandas referentes a defeitos foram identificadas por estudiosos da área, e as técnicas analíticas ainda são carentes em permitir sua completa elucidação, apesar de se conhecer muito sobre os defeitos pontuais em ZnO [99].

TABELA 12 – Descrição da origem e energia das contribuições obtidas por CL.

Pico	Energia (eV)	Origem da contribuição	Símbolo	Referência
I	1,62	Vacância de Oxigênio	V_o	Tam <i>et al.</i> (2006) [97]
II	2,00	Vacância de Oxigênio positivamente carregado	V_o^+	Tam <i>et al.</i> (2006) [97]
III	2,38	Antisítio de Oxigênio	O_{Zn}	Tam <i>et al.</i> (2006) [97]
IV	2,53	Vacância de Zinco negativamente carregado	V_{Zn}^-	Tam <i>et al.</i> (2006) [97]
V	3,06	Vacância de Zinco	V_{Zn}	Tam <i>et al.</i> (2006) [97]
VI	3,21	“ <i>Band Gap</i> ” do ZnO	<i>Gap</i>	Lin <i>et al.</i> (2001) [98]
VIII	1,80	Vacância de Oxigênio em NiO	V_oNiO	Zhang <i>et al.</i> (2012) [88]
IX	3,27	“ <i>Band Gap</i> ” do ZnO	<i>Gap</i>	Meshram <i>et al.</i> (2016) [43]
X	2,45	-	-	-

FONTE: A autora (2018).

Ainda, para a amostra Np (5%) Ni-ZnO-2A nota-se a inversão do pico de maior intensidade para energias mais baixas, efeito o qual deverá ser estudo de futuras pesquisas.

Por fim, conclui-se que a inversão da adição dos reagentes para a dopagem com o níquel permitiu a obtenção de nanopartículas com emissões diferentes para diferentes dopagens e condições de reação, sendo que as somatórias destas emissões, representadas pelas imagens pancromáticas, também exibiu as variações, obtendo-se principalmente emissões na faixa do verde, violeta e ciano para as nanopartículas dopadas com Ni e para a amostra padrão de ZnO (Np ZnO-3C).

5.2.3 Nanopartículas de ZnO dopadas com Co

As nanopartículas de ZnO dopadas com Co apresentaram um degradé de tons de verde, partindo do mais claro (para Np (1%) Co-ZnO-1A) para o mais escuro (Np (20%) Co-ZnO-1A) conforme o mostrado na Figura 45, sendo perceptível a formação de um composto diferente do ZnO não dopado (cor branca).

FIGURA 45 – CORES DAS AMOSTRAS DE ZnO DOPADAS COM Co



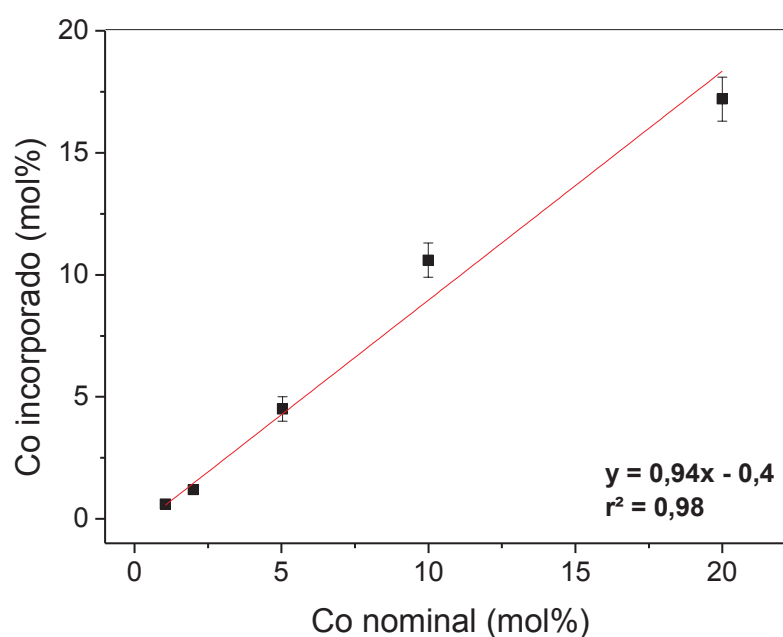
FONTE: A autora (2018).

5.2.3.1 Análise morfológica e elementar por SEM-EDS

Os elementos identificados em todas as análises de EDS nas diferentes concentrações de Co foram: cobalto (Co), zinco (Zn), oxigênio (O) e carbono (C). No entanto, semelhantemente as amostras dopadas com Ni, o carbono foi associado à fita de carbono utilizada para colar o sólido no porta-amostra do microscópio e, por conseguinte, foi descontado dos resultados. Ainda, a amostra Np ZnO-3C, amostra branco, não apresentou Co em sua constituição.

A fim de permitir a correlação entre a quantidade de Co nominal e a real incorporada em relação à porcentagem atômica de Zn ($\text{Co}/(\text{Co}+\text{Zn})$), o gráfico com os resultados de EDS das amostras foi gerado e é apresentado na Figura 46.

FIGURA 46 – GRÁFICO DA RELAÇÃO ENTRE PORCENTAGEM DE Co NOMINAL E A INCORPORADA.



FONTE: A autora (2018).

Assim, através da Figura 46 é possível perceber que a incorporação do Co apresentou um caráter linear e ficou muito próxima da quantidade nominal adicionada, sendo levemente inferior. Ressalta-se que este valor de Co foi apenas associado à concentração molar de Zn. No entanto, a fim de estabelecer uma fórmula mínima do composto sintetizado (Co-ZnO) foi necessário levar em conta a quantidade de oxigênio em relação à quantidade de Zn e Co ($E/(Co+Zn+O)$), onde E representa um dos elementos Co ou Zn ou O). Os resultados obtidos foram comparados com os da amostra branco (Np ZnO-3C) e são apresentados na Tabela 13.

TABELA 13 – Composição atômica das nanopartículas de ZnO dopadas com Co.

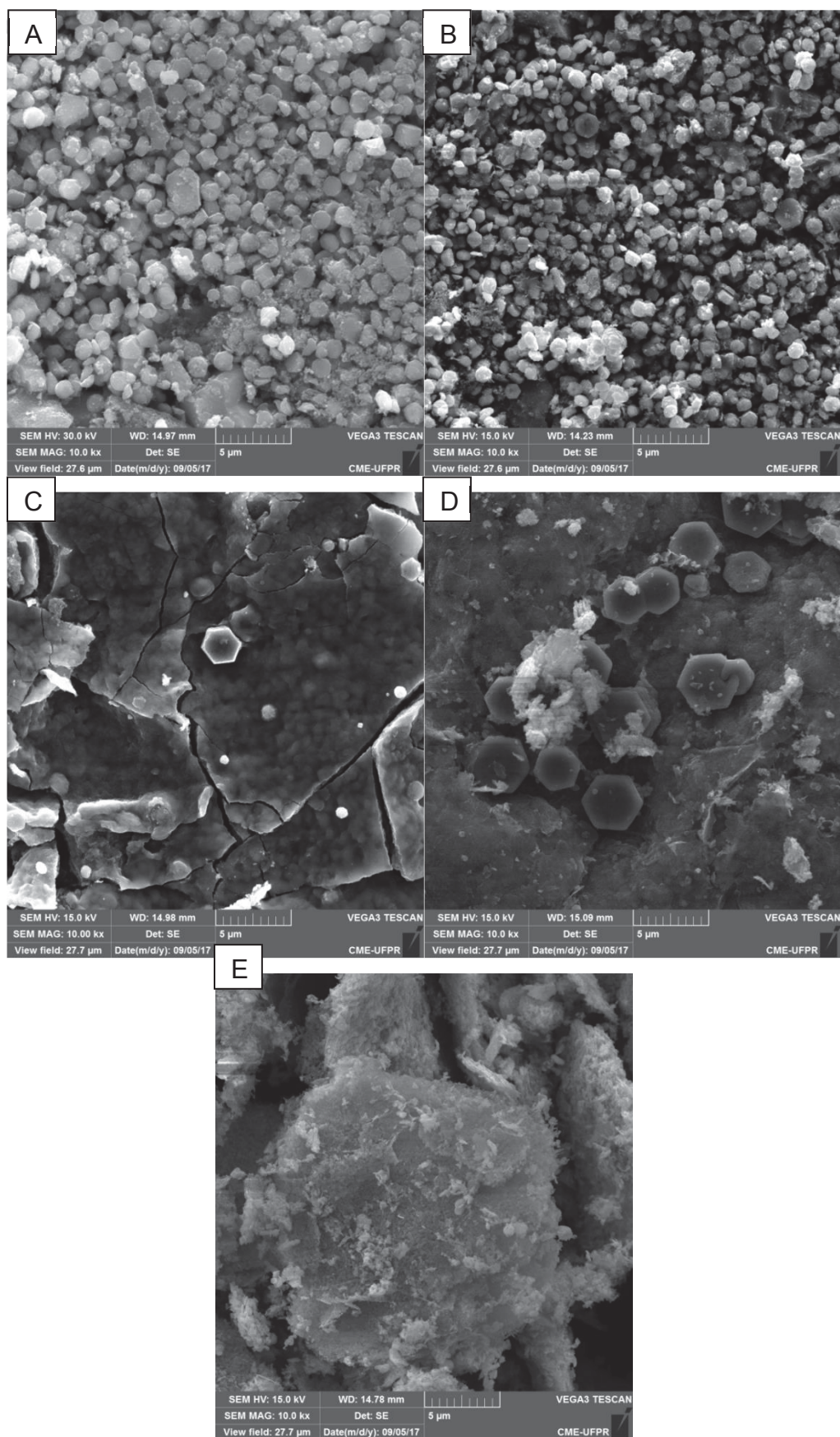
Amostra	Co (at%)	Zn (at%)	O (at%)
Np (1%) Co-ZnO-1 ^a	0,3±0,1	51,8±0,5	47,9±0,7
Np (2%) Co-ZnO-1A	0,7±0,2	52,4±0,8	47±1
Np (5%) Co-ZnO-1A	2,3±0,5	48±2	49±3
Np (10%) Co-ZnO-1A	5,5±0,7	46±2	48±3
Np (20%) Co-ZnO-1A	9±1	45±2	46±3

FONTE: A autora (2018).

Comparando o resultado da Tabela 13 com o da Tabela 9 obtida para o Ni nas mesmas condições de síntese, verifica-se que a quantidade de oxigênio diminui no caso do Co, sendo que este apresenta porcentagens menores que as obtidas para o Zn. Esta constatação é indicativa da não formação de óxido de Co, comprovada por SAED no tópico 5.2.3.2, e a possibilidade de um composto com vacâncias de oxigênio, hipótese sustentada pelas análises de CL destes compostos expostas no tópico 5.2.3.3.

As imagens obtidas por SEM das nanopartículas com diferentes porcentagens de Co são apresentadas na Figura 47.

FIGURA 47 – ANÁLISE EM SEM DAS NANOPARTÍCULAS Np Co (X%) ZnO-1A A 10 kX ONDE:
A) X=1%; B) X=2%; C) X=5%; D) X=10%; E) X=20%.



FONTE: A autora (2018).

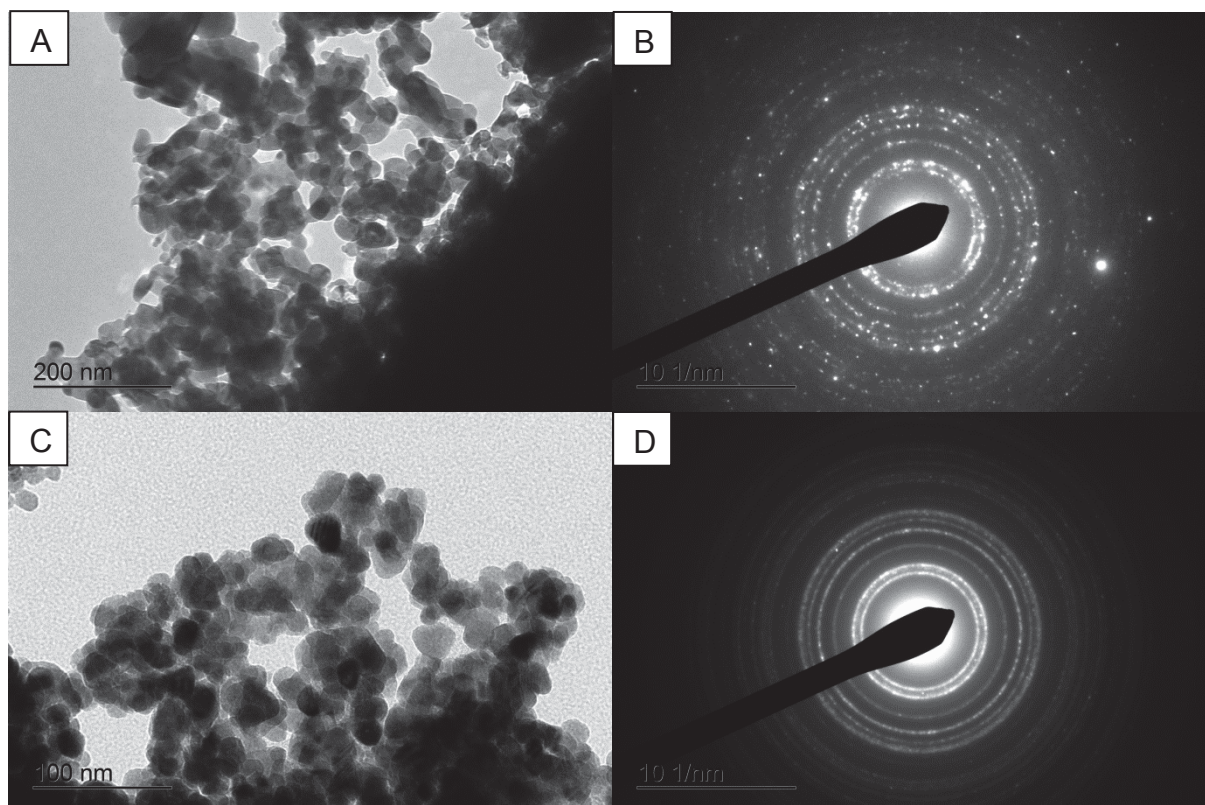
Por meio da Figura 47 verifica-se o hábito hexagonal característico do ZnO, conforme já explanado no tópico 2.7. Ainda, consegue-se observar o crescimento dos cristais com o aumento da incorporação de Co, sendo que em (A) temos hexágonos bem definidos que vão crescendo (em (D)) e perdendo sua forma rígida e chegando a formar uma estrutura folheada em (E).

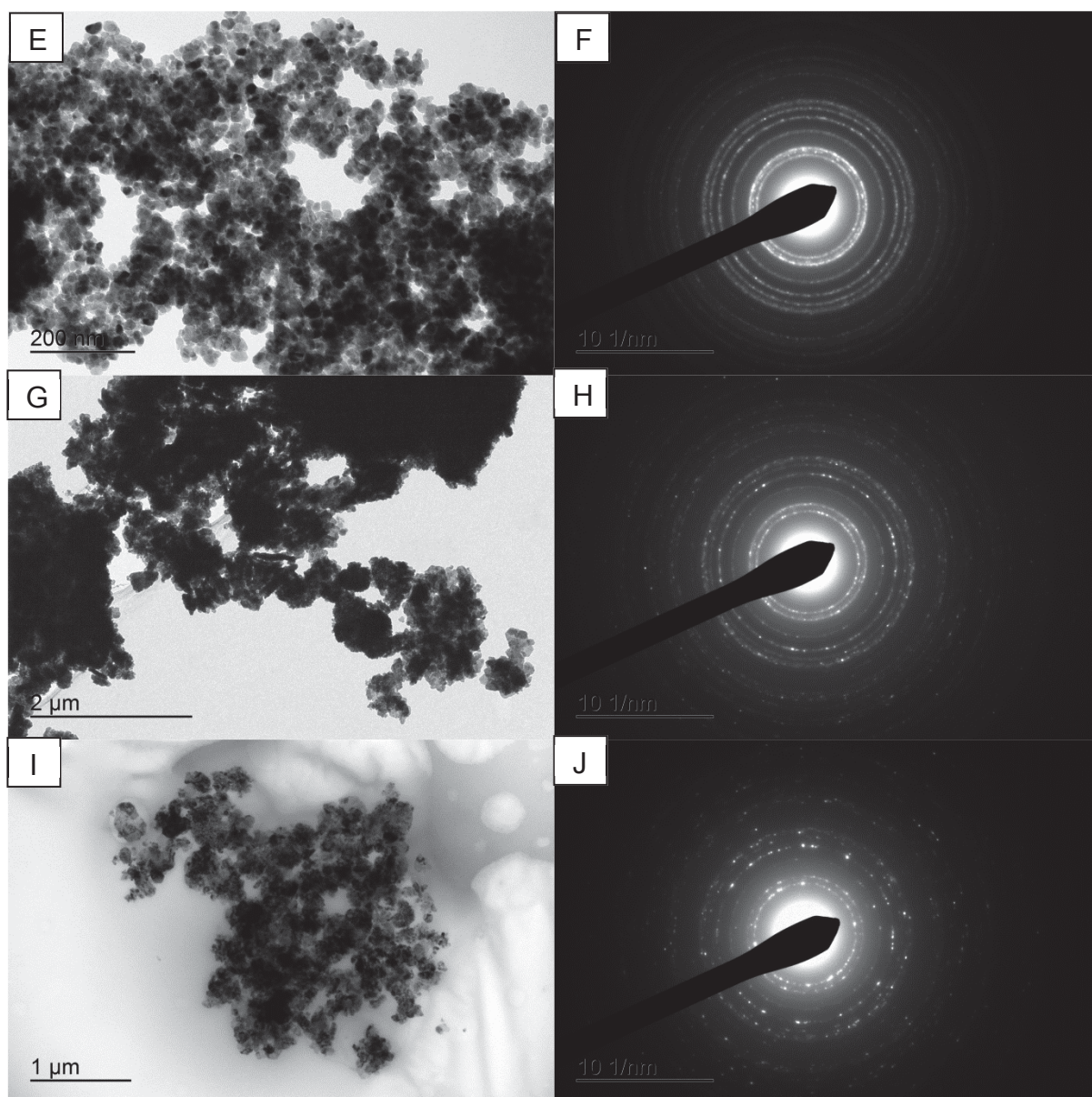
Pelo exposto, conclui-se que a porcentagem de Co incorporado no ZnO foi satisfatória dentro do proposto, e que, o aumento da concentração deste dopante na rede causa sua deformação, confirmada pela distorção dos padrões de difração do ZnO mostrado no tópico seguinte e estudada pelas bandas de emissão associadas a estes defeitos através da técnica de CL (tópico 5.2.3.3).

5.2.3.2 Análise morfológica e cristalográfica por TEM- SAED

As imagens e os padrões de difração obtidos pela técnica de TEM-SAED para as nanopartículas Np (X%) Co-ZnO-1A são apresentados na Figura 48.

FIGURA 48 – ANÁLISE EM TEM-SAED DAS NANOPARTÍCULAS NP (X%) Co-ZnO-1A: A) X= 1% OBTIDA A 60 kX; B) IMAGEM SAED DE X=1%; C) X= 2% OBTIDA A 30 kX; D) IMAGEM SAED DE X=2%; E) X= 5% OBTIDA A 15 kX; F) IMAGEM SAED DE X=5%; G) X= 10% OBTIDA A 15 kX; H) IMAGEM SAED DE X=10%. I) X= 20% OBTIDA A 15 kX; J) IMAGEM SAED DE X=20%.



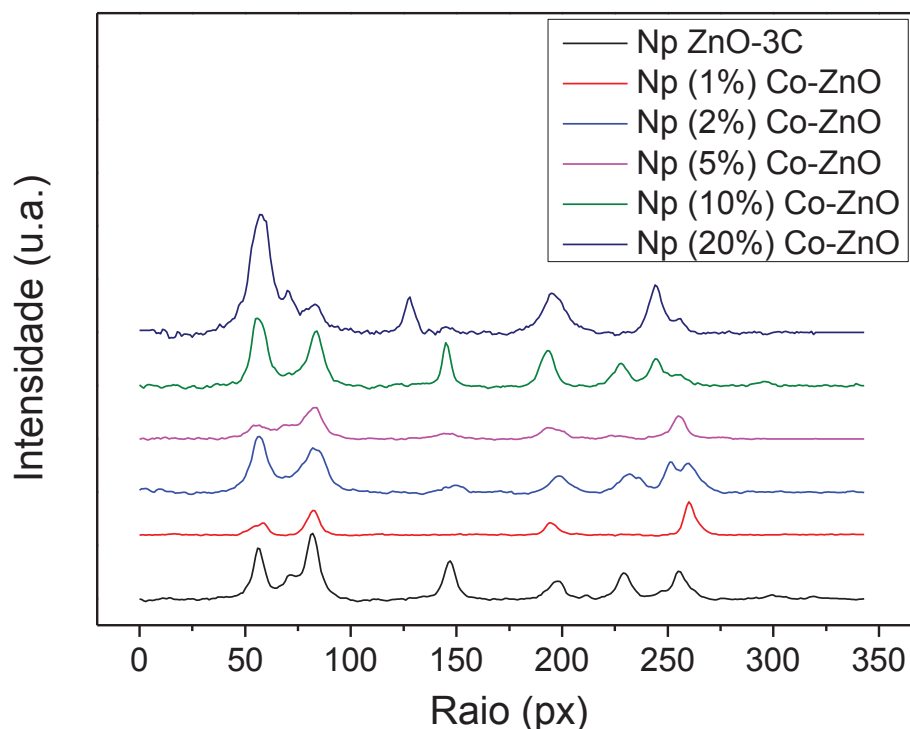


FONTE: A autora (2018).

A partir da Figura 48 uma diminuição da dispersão das nanopartículas é observada (em relação a Np ZnO-3C – amostra padrão), indicando que a presença de Co no meio reacional causa um aumento dos aglomerados de partículas (igualmente observado para as Np (X%) Ni-ZnO-2A). Entretanto, as imagens de SAED evidenciam que a cristalinidade típica do ZnO não foi alterada pela presença do dopante.

Ainda, com o intuito de verificar os compostos sintetizados correspondem ao Co-ZnO, e garantir a não formação de outros compostos de Co na estrutura, os padrões de difrações das nanopartículas dopadas Np (X%) Co-ZnO-1A foram obtidos e são apresentados, em comparação com o do padrão, na Figura 49.

FIGURA 49 – PADRÕES DE DIFRAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE ZnO DOPADAS COM Co.



FONTE: A autora (2018).

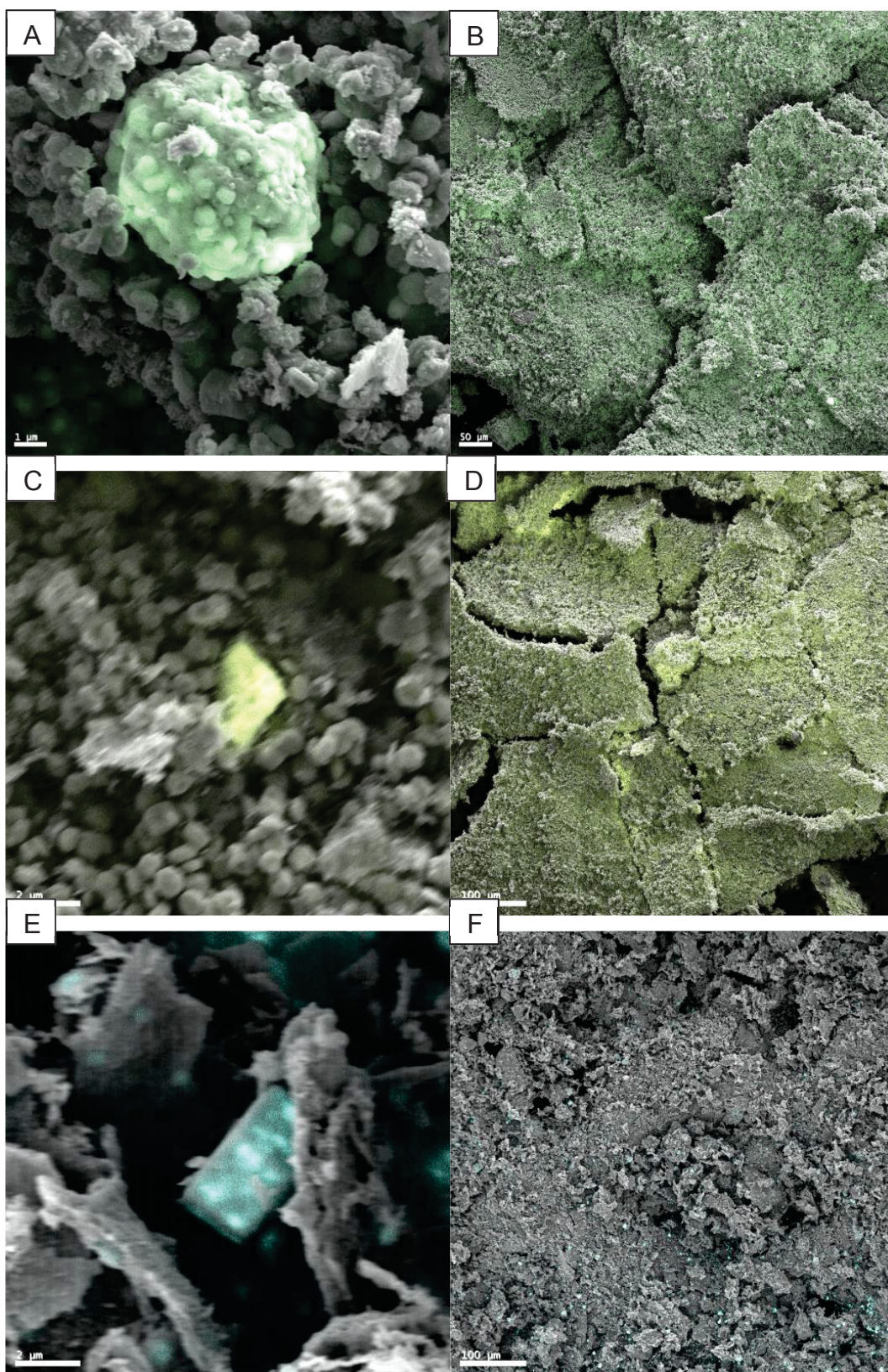
A partir do gráfico da Figura 49, percebe-se para as amostras com 1, 2, 5 e 10% Co-ZnO um padrão de difração semelhante ao obtido para a amostra padrão Np ZnO-3C foi obtido, indicando a formação de um composto semelhante ao ZnO (Ficha padrão JCPDS PDF n° 36-1451 - Anexo A). No entanto, para a amostra Np (20%) Co-ZnO-1A observa-se um pico que não corresponde ao padrão de ZnO com d igual a $2,063 \pm 0,005$ Å, o qual provavelmente está associado a uma distorção do pico (102) do ZnO [79,81].

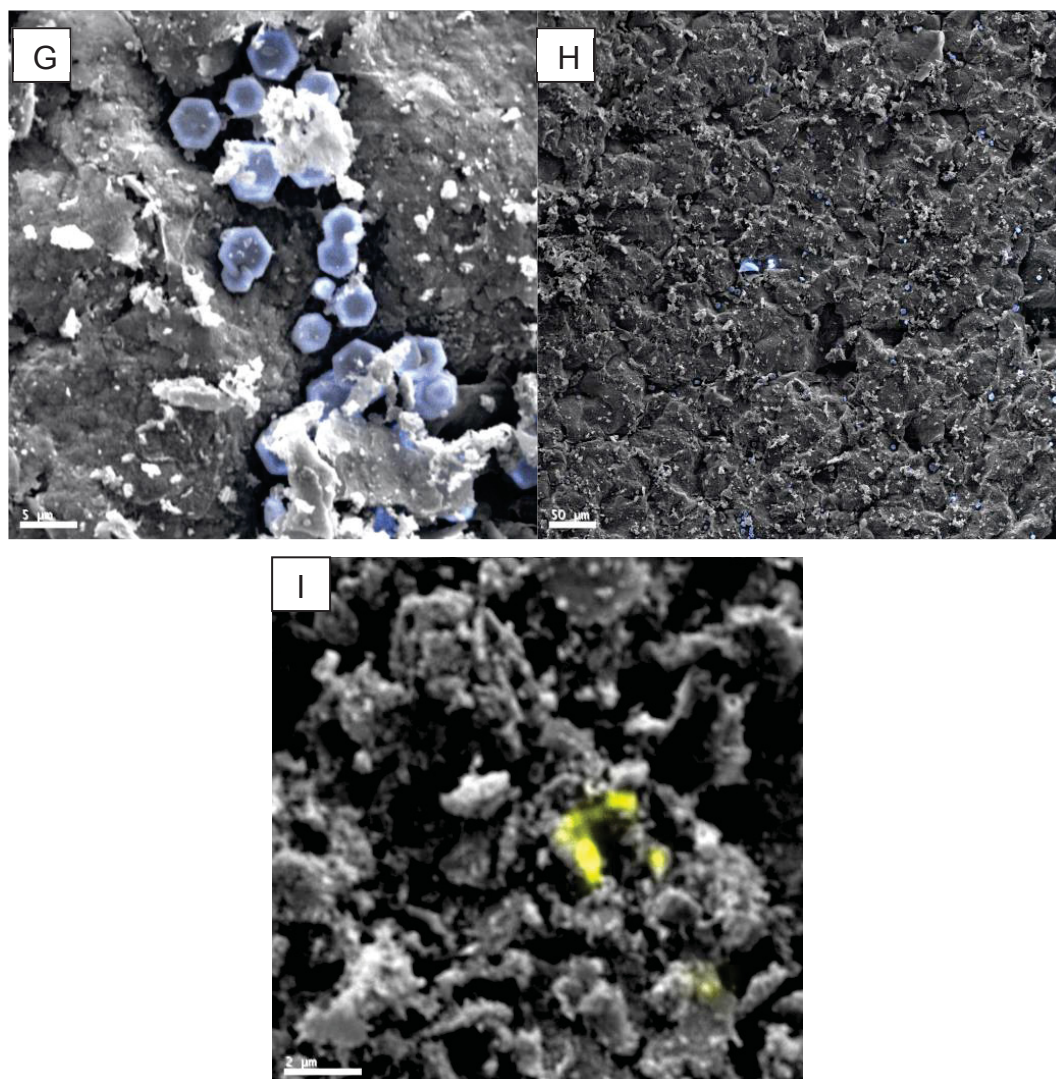
5.2.3.3 Análise de Catodoluminescência (CL)

As imagens pancromáticas de Catodoluminescência somadas às imagens de SEM obtidas para as nanopartículas Np (X%) Co-ZnO-1A são descritas na Figura 50.

FIGURA 50 – IMAGENS DE SEM SOMADA AS IMAGENS PANCROMÁTICAS DE CL DAS AMOSTRAS Np (X%) Co-ZnO-1A, ONDE EM (A) X=1% A 5 kX; (B) X=1% A 150 X; (C) X=2% A 5 kX;

(D) X=2% A 150 X; (E) X=5% A 5 kX; (F) X=5% A 150 X; (G) X=10% A 2 kX; (H) X=10% A 150 X;
(I) X=20% A 1,5 kX.



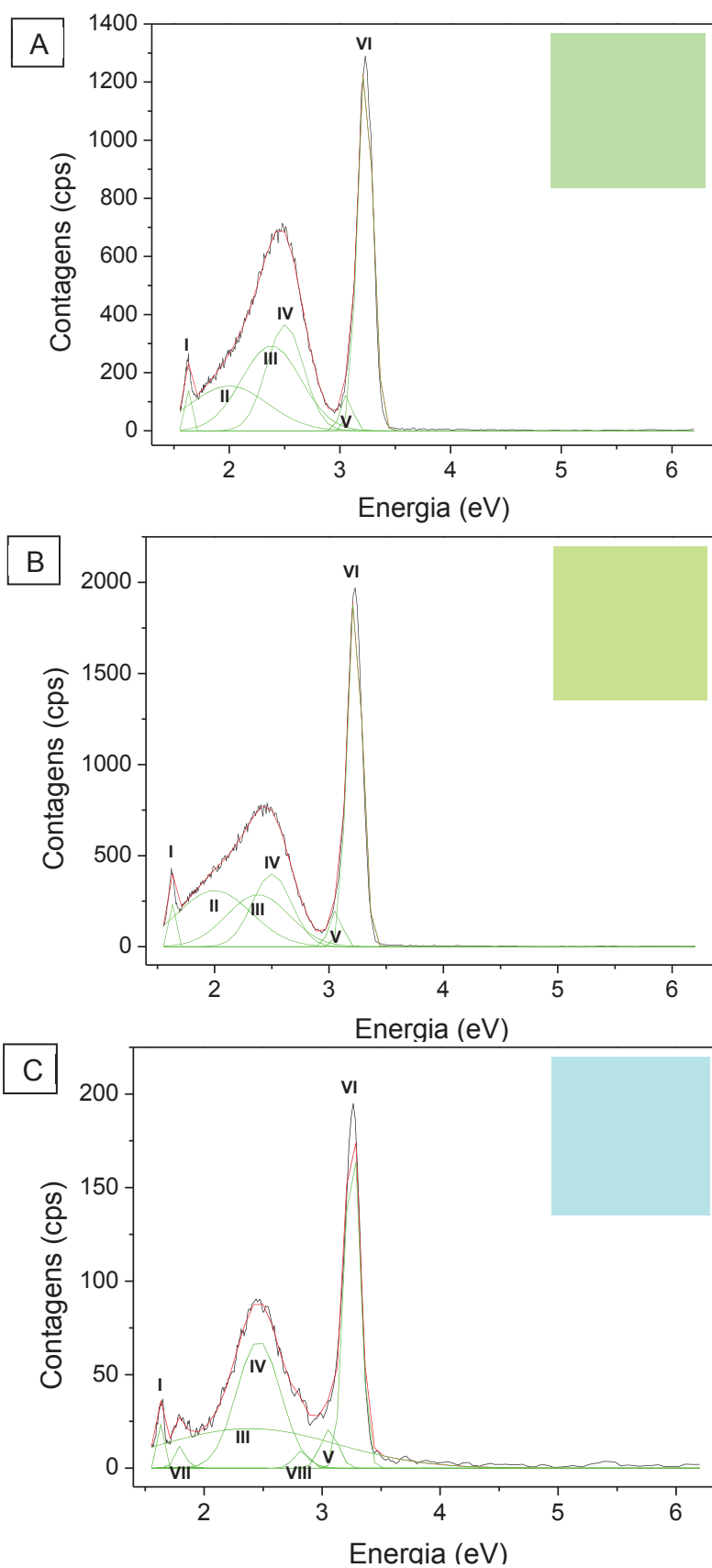


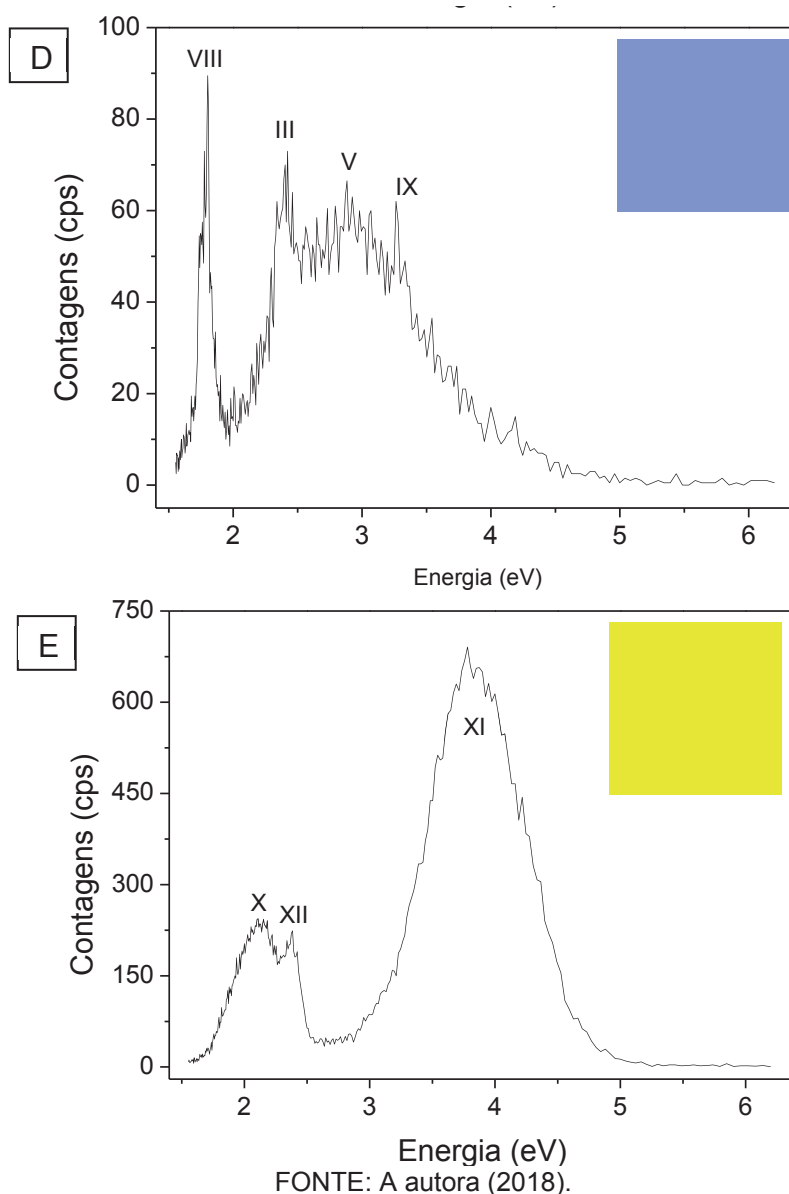
FONTE: A autora (2018).

Baseado na Figura 50 observa-se a homogeneidade da luminescência nas diferentes amostras, sendo que os pontos de maior emissão foram destacados. Ainda, nota-se a alteração das intensidades e das cores das emissões obtidas para as amostras nesta rota de síntese e em relação às obtidas para as amostras Np (X%) Ni-ZnO-1A.

Portanto, numa tentativa de evidenciar as possíveis origens destas emissões, os gráficos de CL foram deconvoluídos e são apresentados na Figura 51, em conjunto com a cor resultante da emissão (calculada conforme o descrito no tópico 4.7.1).

FIGURA 51 – ESPECTRO DE CL DECONVOLVIDO COM A COR RESULTANTE ASSOCIADA DAS AMOSTRAS (A) Np (1%) Co-ZnO-1A; (B) Np (2%) Co-ZnO-1A; (C) Np (5%) Co-ZnO-1A; (D) Np (10%) Co-ZnO-1A; (E) Np (20%) Co-ZnO-1A





Com base na Figura 51 observa-se, para as amostras Np (1%) Co-ZnO-1A (em (A)) e Np (2%) Co-ZnO-1A (em (B)), um sinal de emissão (em forma e intensidade), defeitos atribuídos (atribuídos pela deconvolução das bandas) e cores das emissões pancromáticas (no verde) foram obtidas, muito semelhantes. Já para as demais dopagens houve uma flutuação no valor das energias atribuídas e surgem bandas que não existiam para as baixas porcentagens e para o ZnO puro (Np ZnO-3C). Por exemplo, a banda larga em 2,45 eV (Figura 51 (E)) não pode ser identificada por falta referências que subsidiem sua atribuição a algum defeito, embora haja indícios que esta seja relativa a defeitos na amostra devido a dopagem (indicados pelo padrão de difração (Figura 49) e pela morfologia da amostra (Figura 47)).

A amostra Np (10%) Co-ZnO-1A não foi deconvoluída devido a seu caráter “serrilhado” semelhante ao obtido para as amostras Np (X%) Ni-ZnO-2A (Figura 51), sendo seu espectro muito próximo do obtido para a amostra Np (5%) Ni-ZnO-2A (figura 51 (C)). O espectro da amostra Np (20%) Co-ZnO-1A não foi deconvoluído, devido à dificuldade da atribuição das bandas, contudo uma emissão pancromática na região do amarelo de alta intensidade foi obtida (maior que para todas as dopagens com alta porcentagem testadas).

As energias de emissão numeradas nos gráficos são expostas na Tabela 14.

TABELA 14 – Descrição da origem e energia das contribuições obtidas por CL.

Pico	Energia (eV)	Origem da contribuição	Símbolo	Referência
I	1,62	Vacância de Oxigênio	V_o	Tam <i>et al.</i> (2006) [97]
II	2,00	Vacância de Oxigênio positivamente carregado	V_o^+	Tam <i>et al.</i> (2006) [97]
III	2,38	Antisítio de Oxigênio	O_{Zn}	Tam <i>et al.</i> (2006) [97]
IV	2,53	Vacância de Zinco negativamente carregado	V_{Zn^-}	Tam <i>et al.</i> (2006) [97]
V	3,06	Vacância de Zinco	V_{Zn}	Tam <i>et al.</i> (2006) [97]
VI	3,21	“Band Gap” do ZnO	<i>Gap</i>	Lin <i>et al.</i> (2001) [98]
VII	1,87	Co^{2+} intersticial	-	McCluskey (2015) [99]
IX	3,27	“Band Gap” do ZnO	<i>Gap</i>	Meshram <i>et al.</i> (2016) [43]
XI	3,83	“Band Gap” do Co-ZnO	<i>Gap</i>	Li <i>et al.</i> (2012) [45]

FONTE: A autora (2018).

Para as energias em VIII (aproximadamente 1,80 eV) e X (aproximadamente 2,13 eV) não foram encontradas referências que as relacionassem com algum tipo de defeitos para o ZnO ou ZnO dopado com cobalto. Ainda, fica perceptível que a dopagem com Co permitiu uma variação da energia obtida, observada pelas diferentes imagens pancromáticas das emissões e pela alta energia obtida para a amostra Np (20%) Co-ZnO-1A que atingiu energias próximas a 4 eV.

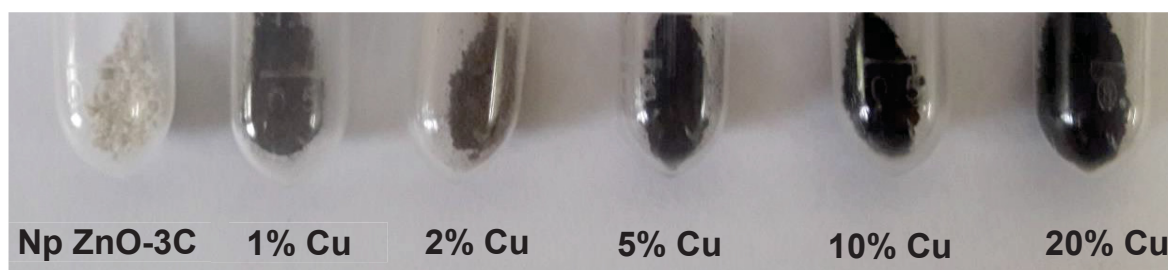
Por fim, convém destacar novamente que embora todos os defeitos e o *gap* estejam dispostos aqui conforme o descrito na literatura, estes valores e atribuições

são apenas estimados, sendo que poucas bandas referentes a defeitos foram identificadas por estudiosos da área, e as técnicas analíticas ainda são carentes em permitir sua completa elucidação, apesar de se conhecer muito sobre os defeitos pontuais em ZnO [99].

5.2.4 Nanopartículas de ZnO dopadas com Cu

As nanopartículas de ZnO dopadas com Cu apresentaram as cores apresentadas na Figura 52, sendo perceptível a formação de um composto diferente do ZnO não dopado (cor branca).

FIGURA 52 – CORES DAS AMOSTRAS DE ZnO DOPADAS COM Cu



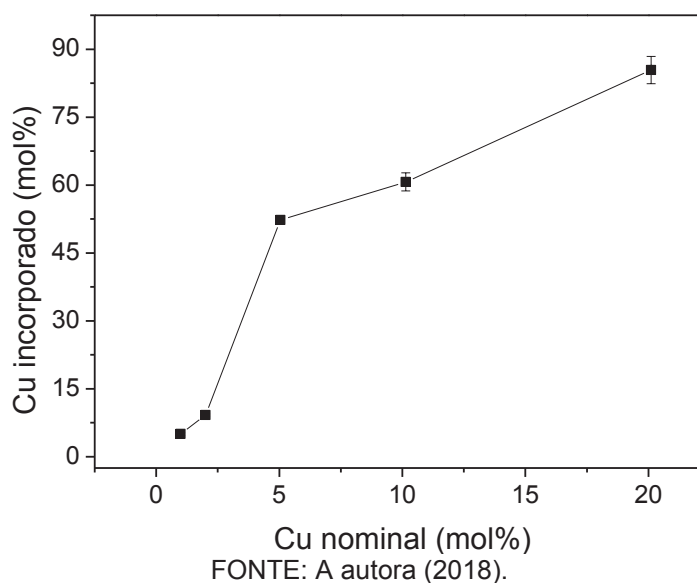
FONTE: A autora (2018).

5.2.4.1 Análise morfológica e elementar por SEM-EDS

Os elementos identificados em todas as análises de EDS nas diferentes concentrações de Cu foram: cobre (Cu), zinco (Zn), oxigênio (O) e carbono (C). No entanto, o carbono foi associado à fita de carbono utilizada para colar o sólido no porta-amostra do microscópio, e, portanto, foi descontado dos resultados. Ainda, a amostra Np ZnO-3C, amostra branco, não apresentou Cu em sua constituição.

A fim de permitir a correlação entre a quantidade de Cu nominal e a real incorporada em relação à porcentagem atômica de Zn ($\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Zn})$), o gráfico com os resultados de EDS das amostras foi gerado e é apresentado na Figura 53.

FIGURA 53 – GRÁFICO DA RELAÇÃO ENTRE PORCENTAGEM DE Cu NOMINAL E A INCORPORADA.



A Figura 53 é demonstra que a incorporação do Cu não foi linear e muito superior à desejada (espera-se que as porcentagens de incorporação de Cu no ZnO fossem próximas dos valores nominais e ficassem numa faixa até no máximo 40% em relação ao Zn), com uma possível inversão do óxido dopado nas amostras Np (10%) Cu-ZnO-1A, Np (20%) Cu-ZnO-1A, para as quais há indícios da formação de óxido de cobre dopado com Zn. Ressalta-se que este valor de Cu nominal no gráfico foi apenas associado à concentração molar de Zn na solução reacional.

No entanto, a fim de estabelecer uma fórmula mínima do composto sintetizado (CuZnO), foi necessário levar em conta a quantidade de oxigênio em relação à quantidade de Zn e Cu ($E/(Cu+Zn+O)$), no qual E representa um dos elementos Cu ou Zn ou O). Os resultados obtidos foram comparados com os da amostra branco (Np ZnO-3C) e são apresentados na Tabela 15.

TABELA 15 – Composição atômica das nanopartículas de ZnO dopadas com Cu.

Amostra	Cu (at%)	Zn (at%)	O (at%)
Np (1%) Cu-ZnO-1 ^a	2,8±0,3	52,3±0,8	45±1
Np (2%) Cu-ZnO-1A	5,2±0,4	51±1	43,8±1
Np (5%) Cu-ZnO-1A	28,0±0,6	25,6±0,6	46±1
Np (10%) Cu-ZnO-1A	30±2	20±2	50±4
Np (20%) Cu-ZnO-1A	41±3	7±1	52±4

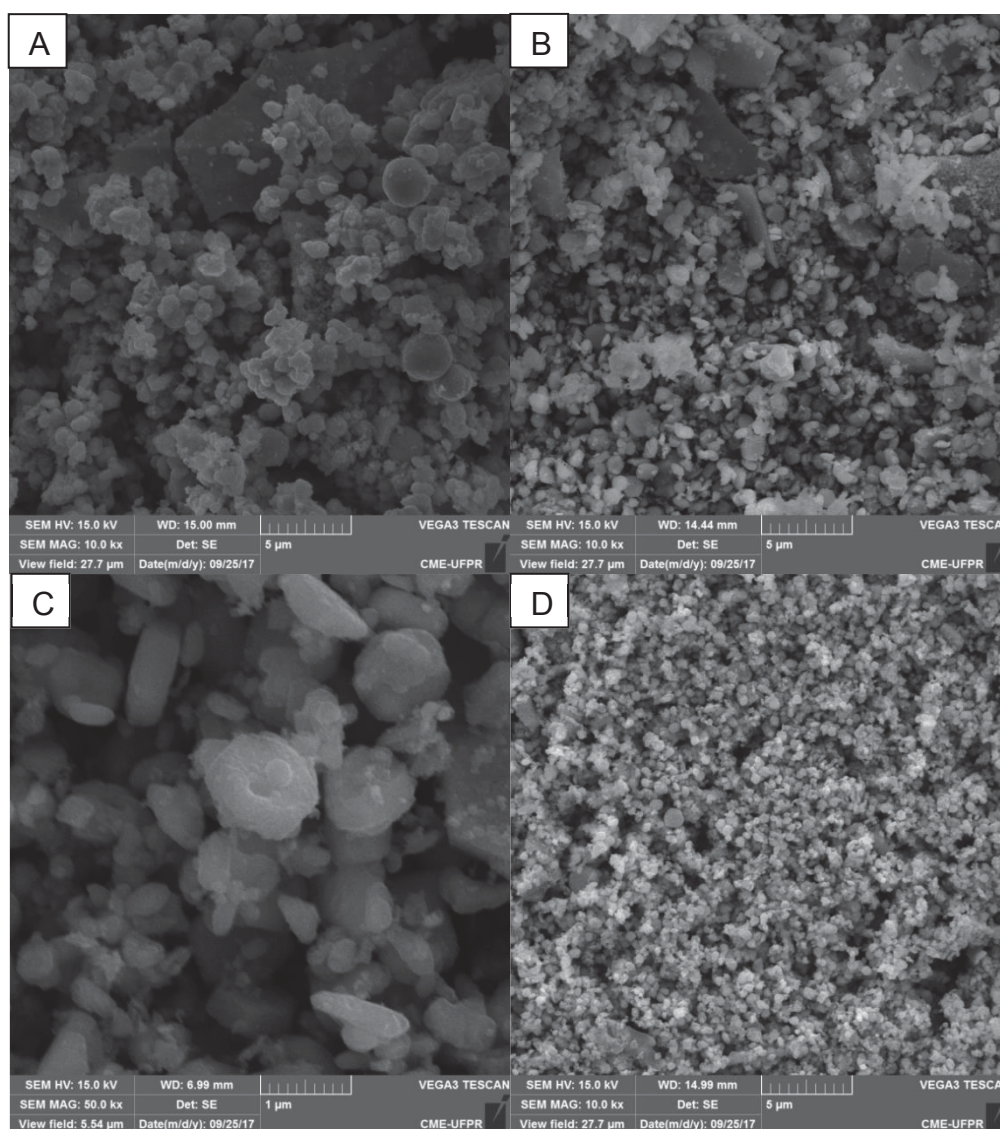
FONTE: A autora (2018).

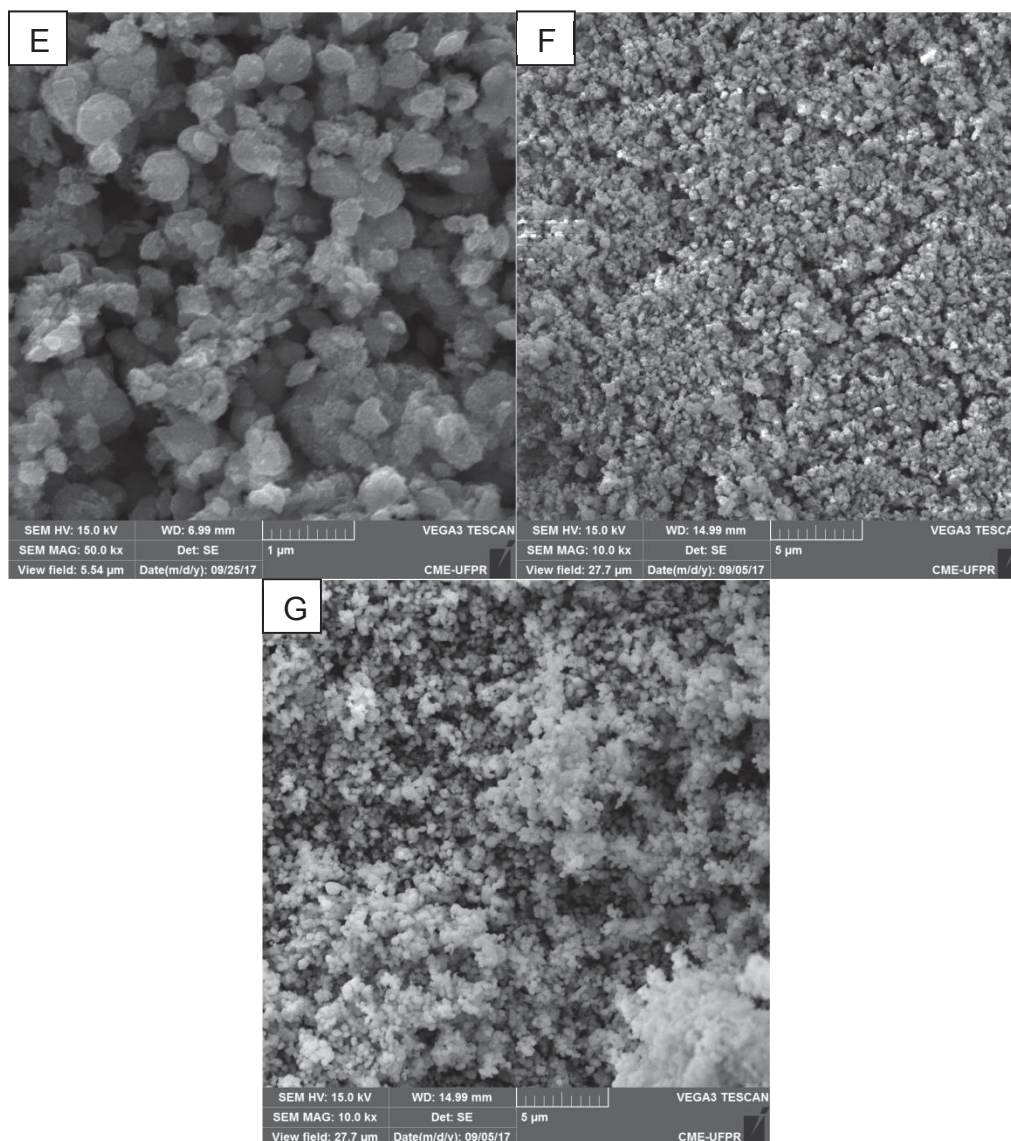
A Tabela 15 sustenta a hipótese da inversão do óxido produzido nas sínteses Np (10%) Cu-ZnO-1A, Np (20%) Cu-ZnO-1A, com a formação do óxido de cobre dopado com Zn. Indicando que velocidade da reação de formação do óxido de Cu é muito superior à de formação do ZnO. No entanto, outras análises deverão ser realizadas a fim de confirmar esta teoria e melhor caracterizar os sólidos produzidos.

Por fim, com base nos resultados obtidos para a dopagem com o Ni, há indícios de que a inversão da sequência de adição dos reagentes na solução poderia favorecer a produção do Cu-ZnO.

As imagens obtidas por SEM das nanopartículas com diferentes porcentagens de Cu são apresentadas na Figura 54.

FIGURA 54 – ELETROMICROGRAFIA DAS NANOPARTÍCULAS: (A) Np Cu (1%) ZnO-1A A 10 kX; (B) Np Cu (2%) ZnO-1A A 10 kX; (C) Np Cu (2%) ZnO-1A A 50 kX; (D) Np Cu (5%) ZnO-1A A 10 kX; (E) Np Cu (5%) ZnO-1A A 50kX; (F) Np Cu (10%) ZnO-1A A 10 kX; (G) Np Cu (20%) ZnO-1A A 10 kX





FONTE: A autora (2018).

A partir da Figura 54 (C e E) verifica-se nas amostras o hábito cristalino hexagonal característico do ZnO e um hábito esférico (em maior quantidade), o qual deve estar relacionado ao composto de Cu formado.

Devido aos resultados acima apresentados e a limitação em tempo deste trabalho optou-se por descontinuar a pesquisa da dopagem e co-dopagem com Cu. No entanto, pretende-se realizar estudos futuros das amostras produzidas e síntese de novas amostras para corrigir a quantidade e qualidade da incorporação do metal.

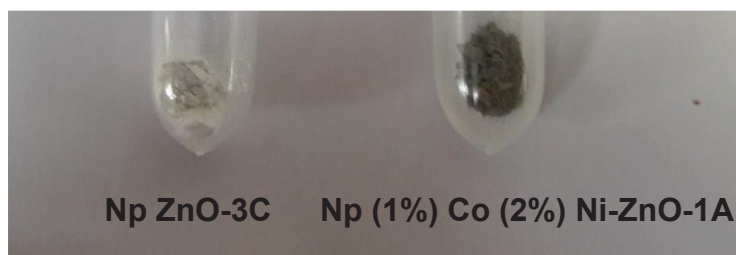
5.3 NANOPARTÍCULAS DE ZnO CO-DOPADAS

5.3.1 Nanopartículas Np (1%) Co (2%) Ni-ZnO-1A

Com o intuito de verificar a modificação da emissão do ZnO pela introdução de dois tipos de doadores (Co - nível raso e Ni – nível profundo), com o intuito de aumentar sua atividade fotocatalítica para aplicação como agente antibacteriano, a co-dopagem do ZnO com Ni e Co foi testada.

As nanopartículas de ZnO co-dopadas com 1% de Co e 2% de Ni, percentagem em relação a concentração em mols de Zn adicionado na síntese, apresentaram um aspecto visual conforme o mostrado na Figura 55, sendo perceptível a diferenciação em relação ao ZnO não dopado padrão (Np ZnO-3C de cor branca).

FIGURA 55 – COR DA AMOSTRA DE ZnO CO-DOPADAS COM Co E Ni



FONTE: A autora (2018).

5.3.1.1 Análise morfológica e elementar por SEM-EDS

A análise de EDS apresentaram apenas os átomos de níquel (Ni), cobalto (Co), zinco (Zn), oxigênio (O) e carbono (C). No entanto este último foi associado à fita de carbono utilizada para colar o sólido no porta-amostra do microscópio, e, portanto, descontado dos resultados. Ainda, a amostra Np ZnO-3C foi estabelecida como branco, pois devido a sua síntese não apresentou nem Ni, nem Co em sua constituição.

Desta forma, uma relação correlação entre a quantidade nominal e a real incorporada dos metais em relação à porcentagem atômica de Zn ($E/(Ni+Zn+Co)$), onde que E representa um dos elementos Ni ou Zn ou Co), bem como a fórmula mínima do composto sintetizado (Ni-ZnO), na qual foi necessário levar em conta a quantidade de oxigênio em relação à quantidade de Zn, Co e Ni ($E/(Ni+Co+Zn+O)$),

onde que E representa um dos elementos Ni ou Co ou Zn ou O), são apresentadas na Tabela 16.

TABELA 16 – Composição atômica das nanopartículas de Np (1%) Co (2%) Ni-ZnO-1A.

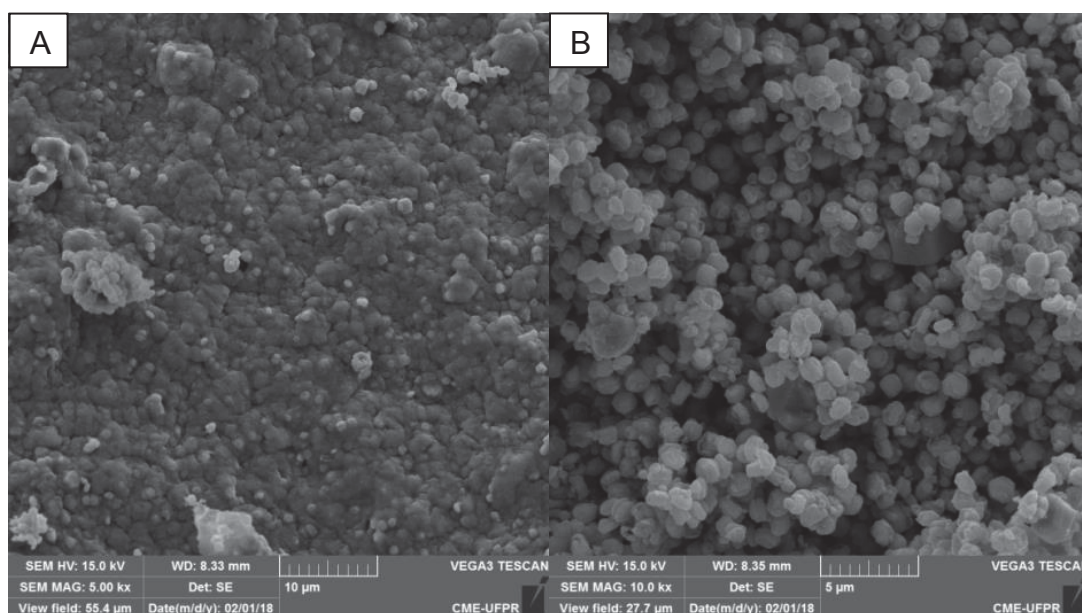
Amostra	Co (at%)	Ni (at%)	Zn (at%)	O (at%)
Quantidade incorporada	0,7±0,1	3,0±0,2	96±1	-
Fórmula mínima	0,4±0,1	1,7±0,2	55±2	43±2

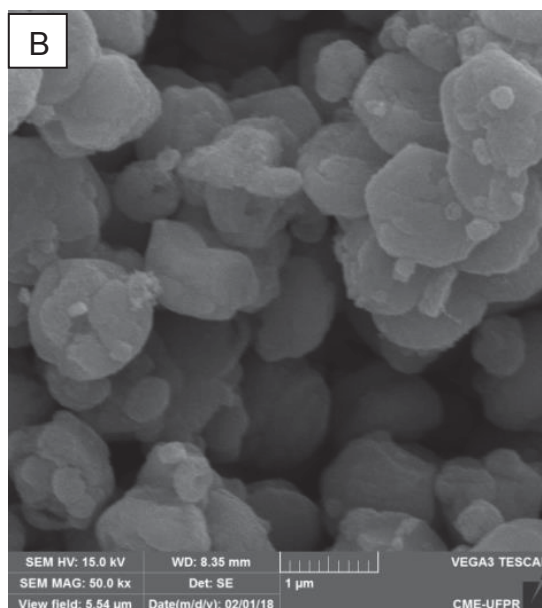
FONTE: A autora (2018).

Através da tabela acima observa-se que a quantidade incorporada relativa a quantidade de Zn na solução de síntese foi bem próxima da desejada, sedo a maior diferença foi 1% a mais de incorporação de Ni. Já em relação às porcentagens considerando todos os elementos constituintes do composto final formado uma possível deficiência de oxigênio (considerando o composto ideal ZnO com relação 1:1 entre Zn:O) é constatada.

As imagens obtidas por SEM de uma mesma sessão do pó disperso das nanopartículas são apresentadas na Figura 56.

FIGURA 56 – ANÁLISE DE SEM DA AMOSTRA NP (1%) Co (2%) Ni-ZnO-1A EM: A) 5 kX; B) 10 kX; C) 50 kX





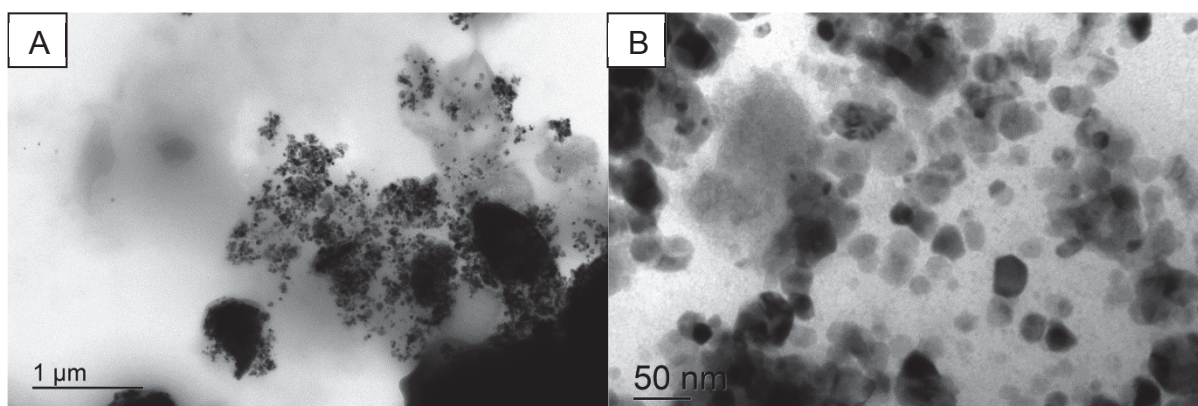
FONTE: A autora (2018).

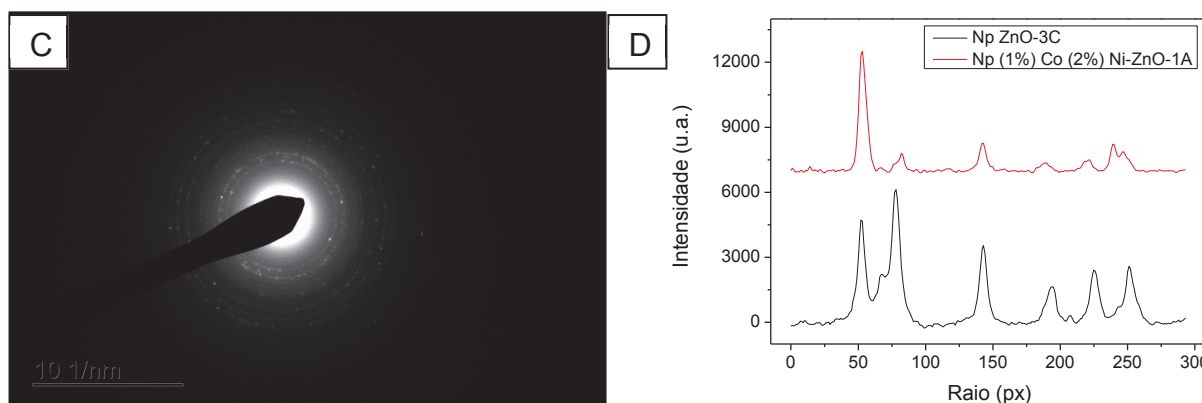
O hábito cristalino hexagonal característico do ZnO, apresentado no tópico 2.7, foi observado para a co-dopagem (Figura 56), sendo que este apresenta caráter foleado com defeitos de superfície semelhantes aos observados para as nanopartículas dopadas com Ni (Np (1%) Ni-ZnO-2A – Figura 40 (A)).

5.3.1.2 Análise morfológica e cristalográfica por TEM- SAED

As imagens e padrões de difração obtidos pela técnica de TEM-SAED para as nanopartículas dopadas com Co e Ni são apresentados na Figura 57.

FIGURA 57 – ANÁLISE EM TEM-SAED DAS NANOPARTÍCULAS Np (1%) Co (2%) Ni-ZnO-1A OBITIDA A: A) 5 kX; B) 50 kX; C) IMAGEM SAED; D) PADRÃO DE DIFRAÇÃO COPARADO COM O PADRÃO DE DIFRAÇÃO DA AMOSTRA Np ZnO-3C.





FONTE: A autora (2018).

A partir da Figura 57 verifica-se que a dispersão espacial das partículas foi mantida, em relação às nanopartículas de ZnO dopadas, embora as partículas se encontrasse em grandes aglomerados (2 μm aproximadamente) facilmente espalhados em nanopartículas menores pelo o feixe do microscópio (A). Portanto, acredita-se que estes aglomerados foram causados por uma dispersão deficitária no solvente utilizado no preparo da amostra (etanol).

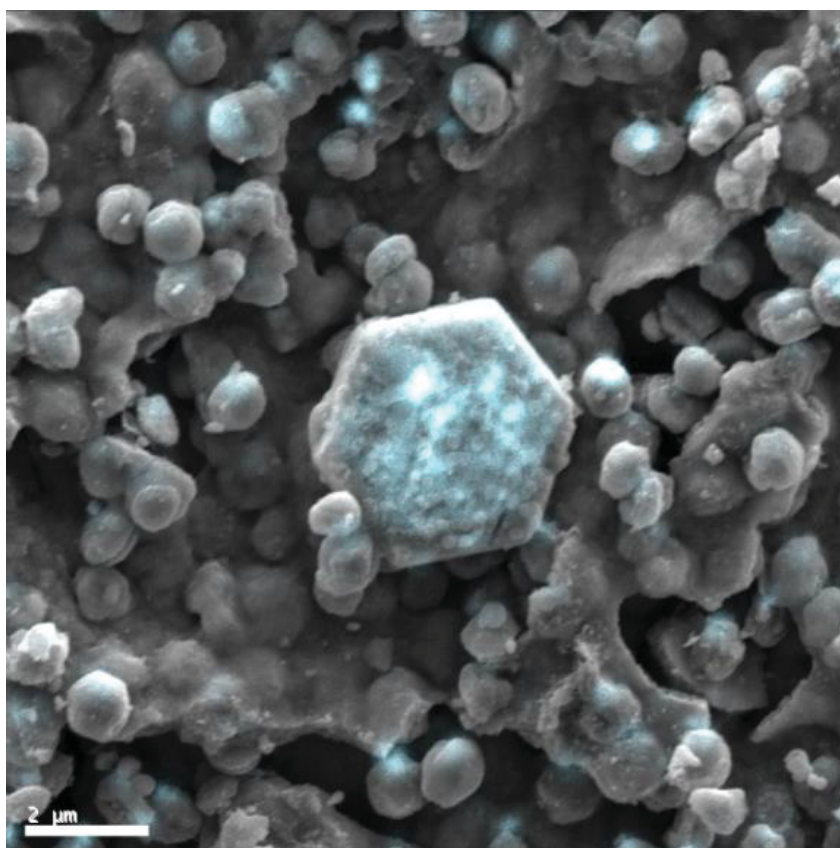
Observa-se igualmente pelas imagens de SAED que a cristalinidade típica não foi alterada pela presença dos dopantes (C). Os padrões de difrações das nanopartículas dopadas são apresentados, em comparação com o do padrão Np ZnO-3C, em (D), e indicam a formação de um composto de ZnO. Ainda, embora de difícil visibilidade começa a surgir um pico que indica dopagem com Ni, para o qual, devido a sua baixíssima intensidade, não foi possível calcular a distância interplanar (d), e consequentemente distinguir entre a estrutura do NiO e de um dos compostos de Ni-ZnO.

Por fim, para a Figura 57 (D) é observada ainda uma distorção do padrão de difração para os raios maiores (menor erro), com uma pequena diminuição dos raios (aumento dos d) em relação aos do padrão Np ZnO-3C, semelhante à observada para as amostras Np (X%) Ni-ZnO-2A, o que indica uma distorção da rede cristalina que pode ser associada a defeitos substitucionais e intersticiais de Ni e/ou Co presentes nesta [79,81].

5.3.1.3 Análise de Catodoluminescência (CL)

A imagem pancromática de Catodoluminescência somada a imagem de SEM obtida a 5 kX para as nanopartículas Np (1%) Co (2%) Ni-ZnO-1A é apresentada na Figura 58.

FIGURA 58 – IMAGEM DE SEM SOMADA A IMAGEM PANCROMÁTICA DE CL DA AMOSTRA Np (1%) Co (2%) Ni-ZnO-1A.

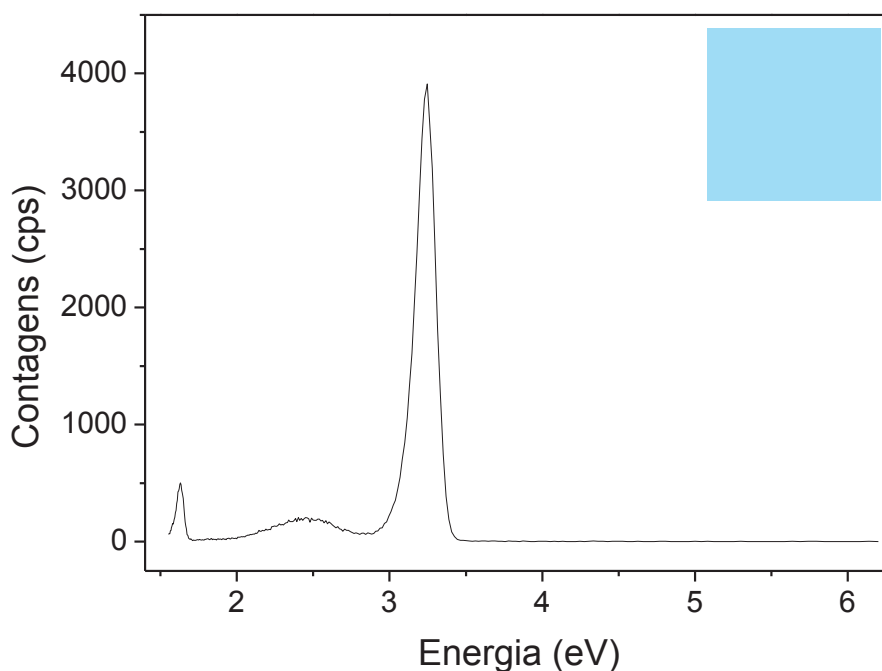


FONTE: A autora (2018).

Através da imagem pancromática de CL somada a imagem de SEM (Figura 58) percebe-se a homogeneidade da emissão associada às microestruturas hexagonais e pseudo-hexagonais folheadas presentes na amostra.

Visto que as análises de catodoluminescência foram realizadas com o intuito de aferir a quantidade de energia luminosa que é despendida das amostras e a faixa de energia que essa liberação ocorre e aferir sobre a origem desta emissão, os gráficos de CL foram deconvoluídos e são apresentados na Figura 59, em conjunto com a cor resultante da emissão (calculada conforme o descrito no tópico 4.7.1).

FIGURA 59 – ESPECTRO DE CL DA AMOSTRA Np (1%) Co (2%) Ni-ZnO-1A COM A COR RESULTANTE ASSOCIADA.



FONTE: A autora (2018).

Pode-se perceber pela Figura 59 que a amostra apresenta uma intensa emissão pancromática azul, com pequenas bandas de defeito associadas e picos estreitos, indicando que a co-dopagem com Co e Ni diminuíram os defeitos presentes no ZnO puro (Referência Np ZnO-3C).

Em relação à atribuição das bandas há indícios na literatura que a banda localizada em 1,63 eV seja relacionada a defeitos de vacância de oxigênio (Vo) [97] e que a banda localizada em 3,25 eV pertença ao *gap* de energia do composto formado [98]. No entanto, a banda larga em 2,45 eV, também obtida para as amostras Np (2%) Ni-ZnO-1A (Figura 44 (B)) e Np (5%) Co-ZnO-1A (na Figura 51 (E)), não pode ser atribuída por falta referências que subsidiem sua imputação a algum defeito, embora acredite-se que seja relativa a defeitos na amostra devido a dopagem e vacâncias de oxigênio.

5.4 POTENCIAL PARA APLICAÇÃO ANTIBACTERIANA

Embora todas as amostras produzidas apresentariam potencial aplicação bacteriana, por se tratarem de compostos de ZnO, a presença de emissões de alta intensidade na região do visível indica que estas apresentariam atividade bacteriana

superior ao ZnO mássico, com região de absorção no ultravioleta (energia de 3,27 eV). [7,8,10–12]

Assim, uma vez que as energias emitidas são ligeiramente menores que as absorvidas, espera-se que as amostras com energias menores apresentem maiores atividades fotocatalítica e antibacteriana. [8,108] Desta forma, estimasse que a amostra Np (20%) Co-ZnO-1A apresentaria maior atividade fotocatalítica que as demais com emissão resultante na faixa amarela do visível, seguida das amostras com emissão na região verde e, por fim, as com emissões na região do azul e violeta.

6 CONCLUSÃO

Este trabalho apresenta novidade em relação à metodologia de síntese utilizada e os compostos produzidos, sendo que considerando os objetivos deste trabalho, desenvolveu-se uma metodologia de síntese sol-gel que apresenta novidade em termos de reagentes e condições de reação, e ainda, sintetizou-se novos compostos de ZnO dopados e co-dopados com metais de transição (Ni, Cu e Co), com propriedades distintas dos descritos na literatura (como morfologia e propriedades óticas). O método sol-gel desenvolvido é simples, de baixo custo, eficiente e ambientalmente correto, e ocorre sob condições de reação moderadas e pH neutro. A condição de reação padrão foi estabelecida (Np ZnO-3C) e os compostos dopados e co-dopados foram sintetizados, sendo que a modificação da sequência da adição dos reagentes para as sínteses com Ni permitiu a síntese de dois compostos distintos, NiO-ZnO e Ni-ZnO. Todos os sólidos sintetizados apresentaram, dependendo do elemento dopante, do composto produzido e da porcentagem incorporada, emissões elevadas e em diversas faixas do espectro visível, indicando a possibilidade da atuação de quase todos os compostos produzidos como agentes antibacterianos (aplicação visada). Destacando-se os compostos de Co (Np (20%) Co-ZnO-1A com emissão no amarelo) e NiO-ZnO e ZnO (com emissões na região verde do espectro) que apresentaram menores energias de emissão, indicando que possuíam atividade fotocatalítica (e antibacteriana) superior aos demais.

Ainda, a co-dopagem (Np (1%) Co (2%) Ni-ZnO-1A) permitiu a síntese de um composto altamente organizado eletronicamente, ou seja, com poucos defeitos e um *band gap* estreito (evidenciados pela análise de CL), possibilitando sua aplicação em dispositivos eletrônicos.

REFERÊNCIAS

- [1] C.L. Ventola, The Antibiotic Resistance Crisis Part 1 : Causes and Threats, 40 (2015) 277–283.
- [2] World Health Organization, GLOBAL PRIORITY LIST OF ANTIBIOTIC-RESISTANT BACTERIA TO GUIDE RESEARCH , DISCOVERY , AND DEVELOPMENT OF NEW ANTIBIOTICS, 2017. http://www.who.int/medicines/publications/WHO-PPL-Short_Summary_25Feb-ET_NM_WHO.pdf.
- [3] G.J. Tortora, B.R. Funke, C.L. Case, Microbiologia, 10th ed., Artmed, Porto Alegre, 2012.
- [4] S. Tabrez, J. Musarrat, A.A. Al-khedhairy, Countering drug resistance , infectious diseases , and sepsis using metal and metal oxides nanoparticles : Current status, Colloids Surfaces B Biointerfaces. 146 (2016) 70–83. doi:10.1016/j.colsurfb.2016.05.046.
- [5] E.I. Alarcon, M. Griffith, K.I. Udekwu, eds., Silver Nanoparticle Applications, Springer International Publishing, Cham, 2015. doi:10.1007/978-3-319-11262-6.
- [6] N.M. Basith, J.J. Vijaya, L.J. Kennedy, M. Bououdina, S. Jenefar, V. Kaviyaran, Co-Doped ZnO Nanoparticles : Structural , Morphological , Optical , Magnetic and Antibacterial Studies, J. Mater. Sci. Technol. 30 (2014) 1108–1117. doi:10.1016/j.jmst.2014.07.013.
- [7] M.B. Shahzad, Y. Qi, H. Lu, X. Wang, A study on the Al doping behavior with sol aging time and its effect on structural and optical properties of sol – gel prepared ZnO thin films, Thin Solid Films. 534 (2013) 242–248. doi:10.1016/j.tsf.2013.02.126.
- [8] G. Vijayaprasath, R. Murugan, S. Palanisamy, N.M. Prabhu, T. Mahalingam, Role of nickel doping on structural , optical , magnetic properties and antibacterial activity of ZnO nanoparticles, Mater. Res. Bull. 76 (2016) 48–61. doi:10.1016/j.materresbull.2015.11.053.
- [9] K. Akhil, J. Jayakumar, G. Gayathri, S.S. Khan, Effect of various capping agents on photocatalytic, antibacterial and antibiofilm activities of ZnO nanoparticles, J. Photochem. Photobiol. B Biol. 160 (2016) 32–42. doi:10.1016/j.jphotobiol.2016.03.015.
- [10] W. Tang, D.C. Cameron, Aluminum-doped zinc oxide transparent conductors deposited by the sol-gel process, Thin Solid Films. 238 (1994) 83–87.
- [11] Y. Li, L. Xu, X. Li, X. Shen, A. Wang, Effect of aging time of ZnO sol on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol – gel method, Appl. Surf. Sci. 256 (2010) 4543–4547. doi:10.1016/j.apsusc.2010.02.044.
- [12] M. Arshad, A. Azam, A.S. Ahmed, S. Mollah, A.H. Naqvi, Effect of Co substitution on the structural and optical properties of ZnO nanoparticles synthesized by sol – gel route, J. Alloys Compd. 509 (2011) 8378–8381. doi:10.1016/j.jallcom.2011.05.047.

- [13] C. By, J.I.M.O. Neill, TACKLING DRUG-RESISTANT INFECTIONS GLOBALLY : FINAL REPORT AND RECOMMENDATIONS THE REVIEW ON, (2016).
- [14] J. O'Neill, Antimicrobial Resistance : Tackling a crisis for the health and wealth of nations, *Rev. Antimicrob. Resist. Tackling Drug-Resistant Infect. Glob.* (2014).
- [15] I.A. Rather, B. Kim, V.K. Bajpai, Y. Park, Self-medication and antibiotic resistance : Crisis , current challenges , and prevention, *Saudi J. Biol. Sci.* 24 (2017) 808–812. doi:10.1016/j.sjbs.2017.01.004.
- [16] R. Kumar, A. Umar, Antimicrobial properties of ZnO nanomaterials : A review, 43 (2017) 3940–3961. doi:10.1016/j.ceramint.2016.12.062.
- [17] A.K. Singh, Chapter 1 - Introduction to Nanoparticles and Nanotoxicology, In *Engineered Nanoparticles*, Academic Press, Boston, 2016. doi:http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-801406-6.00001-7.
- [18] A.A. Ezhilarasi, J.J. Vijaya, K. Kaviyarasu, M. Maaza, A. Ayeshamariam, L.J. Kennedy, Green Synthesis of NiO nanoparticles using Moringa oleifera extract and their biomedical applications : Cytotoxicity effect of nanoparticles against HT-29 cancer cells, *J. Photochem. Photobiol. , B Biol. Green.* 164 (2016) 352–360. doi:10.1016/j.jphotobiol.2016.10.003.
- [19] S.M. Dizaj, F. Lotfipour, M. Barzegar-Jalali, M.H. Zarrintan, K. Adibkia, Antimicrobial activity of the metals and metal oxide nanoparticles, *Mater. Sci. Eng. C.* 44 (2014) 278–284. doi:10.1016/j.msec.2014.08.031.
- [20] M.A. Ansari, H.M. Khan, A.A. Khan, A. Sultan, A. Azam, Characterization of clinical strains of MSSA , MRSA and MRSE isolated from skin and soft tissue infections and the antibacterial activity of ZnO nanoparticles, *World J. Microbiol. Biotechnol.* (2012) 1605–1613. doi:10.1007/s11274-011-0966-1.
- [21] K. Omri, I. Najeh, L. El Mir, Influence of annealing temperature on the microstructure and dielectric properties of ZnO nanoparticles, *Ceram. Int.* 42 (2016) 8940–8948. doi:10.1016/j.ceramint.2016.02.151.
- [22] A. Sharma, B.P. Singh, S. Dhar, A. Gondorf, M. Spasova, Effect of surface groups on the luminescence property of ZnO nanoparticles synthesized by sol – gel route, *Surf. Sci.* 606 (2012) L13–L17. doi:10.1016/j.susc.2011.09.006.
- [23] M. Kaneko, I. Okura, *Photocatalysis Science and Technology*, Kodansha and Springer, 2002.
- [24] B. König, ed., *Chemical photocatalysis*, DE GRUYTER, Berlin, Alemanha, 2013.
- [25] R. Ameta, S.C. Ameta, *Photocatalysis Principles and Applications*, CRC Press, New York, USA, 2017.
- [26] D.H. Piva, R.H. Piva, M.C. Rocha, J.A. Dias, O.R.K. Montedo, I. Malavazi, et al., Antibacterial and photocatalytic activity of ZnO nanoparticles from Zn (OH) 2 dehydrated by azeotropic distillation , freeze drying , and ethanol washing, *Adv. Powder Technol.* 28 (2017) 463–472. doi:10.1016/j.appt.2016.11.001.

- [27] P.G. Abadi, F.H. Shirazi, M. Joshaghani, H.R. Moghimi, Influence of formulation of ZnO nanoblocks containing metallic ions dopants on their cytotoxicity and protective factors: An in vitro study on human skin cells exposed to UVA radiation, *Toxicol. Reports*. 5 (2018) 468–479. doi:10.1016/j.toxrep.2018.03.001.
- [28] H. Cheng, H. Hsu, S. Chen, W. Wu, C. Kao, L. Lin, et al., Efficient UV photoluminescence from monodispersed secondary ZnO colloidal spheres synthesized by sol – gel method, 277 (2005) 192–199. doi:10.1016/j.jcrysgro.2004.12.133.
- [29] R. Ashraf, S. Riaz, Z. Nazir, S. Naseem, Effect of Calcination on properties of ZnO nanoparticles, *Mater. Today Proc.* 2 (2015) 5468–5472. doi:10.1016/j.matpr.2015.11.071.
- [30] R. Abaira, E. Buffagni, A. Matoussi, H. Khmakhem, C. Ferrari, Synthesis and structural properties of vanadium doped zinc oxide, *Superlattices Microstruct.* 86 (2015) 438–445. doi:10.1016/j.spmi.2015.08.012.
- [31] F. Achouri, S. Corbel, L. Balan, K. Mozet, E. Girot, G. Medjahdi, et al., Porous Mn-doped ZnO nanoparticles for enhanced solar and visible light photocatalysis, *Mater. Des. J.* 101 (2016) 309–316. doi:10.1016/j.matdes.2016.04.015.
- [32] K.R.A. Anbazhagan, N.D.C. Ravidhas, Influence of Mo doping on transparent conducting properties of ZnO films prepared by a simplified spray technique, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 26 (2015) 7649–7654. doi:10.1007/s10854-015-3404-6.
- [33] D. Anbuselvan, S. Muthukumaran, Defect related microstructure , optical and photoluminescence behaviour of Ni , Cu co-doped ZnO nanoparticles by co-precipitation method, *Opt. Mater. (Amst)*. 42 (2015) 124–131. doi:10.1016/j.optmat.2014.12.030.
- [34] S.A. Ansari, A. Nisar, B. Fatma, W. Khan, A.H. Naqvi, Investigation on structural , optical and dielectric properties of Co doped ZnO nanoparticles synthesized by gel-combustion route, *Mater. Sci. Eng. B.* 177 (2012) 428–435. doi:10.1016/j.mseb.2012.01.022.
- [35] M. Ashokkumar, S. Muthukumaran, Microstructure , optical and FTIR studies of Ni , Cu co-doped ZnO nanoparticles by co-precipitation method, *Opt. Mater. (Amst)*. 37 (2014) 671–678. doi:10.1016/j.optmat.2014.08.012.
- [36] R. Dhahri, M. Hjiri, L. El Mir, A. Bonavita, D. Iannazzo, M. Latino, et al., Gas sensing properties of Al-doped ZnO for UV-activated CO detection, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 49 (2016) 135502. doi:10.1088/0022-3727/49/13/135502.
- [37] K. Vignesh, M. Rajarajan, A. Suganthi, Visible light assisted photocatalytic performance of Ni and Th co-doped ZnO nanoparticles for the degradation of methylene blue dye, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 3826–3833. doi:10.1016/j.jiec.2013.12.086.
- [38] R. Elilarassi, G. Chandrasekaran, Structural , optical and magnetic properties of nanoparticles of ZnO : Ni — DMS prepared by sol – gel method, *Mater. Chem. Phys.* 123 (2010) 450–455. doi:10.1016/j.matchemphys.2010.04.039.

- [39] D. Guruvammal, S. Selvaraj, S. Meenakshi Sundar, Effect of Ni-doping on the structural, optical and magnetic properties of ZnO nanoparticles by solvothermal method, *J. Alloys Compd.* 682 (2016) 850–855. doi:10.1016/j.jallcom.2016.05.038.
- [40] K.P. Shinde, R.C. Pawar, B.B. Sinha, H.S. Kim, S.S. Oh, K.C. Chung, Optical and magnetic properties of Ni doped ZnO planetary ball milled nanopowder synthesized by co-precipitation, *Ceram. Int.* 40 (2014) 16799–16804. doi:10.1016/j.ceramint.2014.07.148.
- [41] M.S. Abdel-wahab, A. Jilani, I.S. Yahia, A.A. Al-Ghamdi, Enhanced the photocatalytic activity of Ni-doped ZnO thin films: Morphological, optical and XPS analysis, *Superlattices Microstruct.* 94 (2016) 108–118. doi:10.1016/j.spmi.2016.03.043.
- [42] K. Raja, P.S. Ramesh, D. Geetha, Synthesis, structural and optical properties of ZnO and Ni-doped ZnO hexagonal nanorods by Co-precipitation method, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 120 (2014) 19–24. doi:10.1016/j.saa.2013.09.103.
- [43] S.P. Meshram, P. V Adhyapak, D.P. Amalnerkar, I.S. Mulla, Cu doped ZnO microballs as effective sunlight driven photocatalyst, 42 (2016) 7482–7489. doi:10.1016/j.ceramint.2016.01.154.
- [44] M. Ashokkumar, S. Muthukumaran, Effect of Ni doping on electrical , photoluminescence and magnetic behavior of Cu doped ZnO nanoparticles, *J. Lumin.* 162 (2015) 97–103. doi:10.1016/j.jlumin.2015.02.019.
- [45] J. Li, J. Xu, Q. Xu, G. Fang, Preparation and characterization of Al doped ZnO thin films by sol – gel process, *J. Alloys Compd.* 542 (2012) 151–156. doi:10.1016/j.jallcom.2012.07.075.
- [46] H. Yuan, X. Du, M. Xu, Ferromagnetic mechanism of (Co , Cu) -codoped ZnO films with different Co concentrations investigated by X-ray photoelectron spectroscopy, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures.* 79 (2016) 119–126. doi:10.1016/j.physe.2015.12.028.
- [47] Y.T. Law, W.H. Doh, W. Luo, S. Zafeiratos, A comparative study of ethanol reactivity over Ni , Co and NiCo-ZnO model catalysts, *J. Mol. Catal. A. Chem.* 381 (2014) 89–98. doi:10.1016/j.molcata.2013.09.039.
- [48] M.C. Mazini, J.R. Sambrano, A.A. Cavaleiro, D.M.G. Leite, J.H.D. da. Silva, Efeitos da adição de átomos de Mn na rede do GaN via métodos de estrutura eletrônica., *Quím. Nov.* 33 (2010) 834–840. doi:http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422010000400013.
- [49] V. Pazhanivelu, A.P.B. Selvadurai, R. Murugaraj, Unexpected ferromagnetism in Ist group elements doped ZnO based DMS nanoparticles, *Mater. Lett.* 151 (2015) 112–114. doi:10.1016/j.matlet.2015.03.057.
- [50] F.C. Romeiro, J.Z. Marinho, S.C.S. Lemos, A.P. De Moura, P.G. Freire, F. Luis, et al., Rapid synthesis of Co , Ni co-doped ZnO nanoparticles : Optical and electrochemical properties, *J. Solid State Chem.* 230 (2015) 343–349.

doi:10.1016/j.jssc.2015.07.026.

- [51] L. Mustafa, S. Waseem, S. Javed, S.M. Ramay, Effect of Co and Ni codoping on the structural , magnetic , electrical and optical properties of ZnO, 84 (2016) 32–38. doi:10.1016/j.materresbull.2016.07.028.
- [52] P. Pascariu, I.V. Tudose, M. Sucheai, E. Koudoumas, N. Fifere, A. Airinei, Preparation and characterization of Ni, Co doped ZnO nanoparticles for photocatalytic applications, Appl. Surf. Sci. (2018). doi:10.1016/j.apsusc.2018.04.124.
- [53] X. Zhao, M. Li, X. Lou, Sol – gel assisted hydrothermal synthesis of ZnO microstructures : Morphology control and photocatalytic activity, Adv. Powder Technol. 25 (2014) 372–378. doi:10.1016/j.appt.2013.06.004.
- [54] P.J.P. Espitia, N.F.F. Soares, J.S. dos R. Coimbra, N.J. de Andrade, R.S. Cruz, E.A.A. Medeiros, Zinc Oxide Nanoparticles: Synthesis, Antimicrobial Activity and Food Packaging Applications, Food Bioprocess Technol. 5 (2012) 1447–1464. doi:10.1007/s11947-012-0797-6.
- [55] A. Ashrafi, C. Jagadish, Review of zincblende ZnO : Stability of metastable ZnO phases, J. Appl. Phys. 102 (2007). doi:10.1063/1.2787957.
- [56] C.A. Bignozzi, Topics in Current Chemistry Editorial: Photocatalysis, Springer, Ferrara, Itália, 2011.
- [57] S.D. Birajdar, V.R. Bhagwat, A.B. Shinde, K.M. Jadhav, Effect of Co²⁺ ions on structural, morphological and optical properties of ZnO nanoparticles synthesized by sol – gel auto combustion method, Mater. Sci. Semicond. Process. 41 (2016) 441–449. doi:10.1016/j.mssp.2015.10.002.
- [58] B. Rahal, B. Boudine, A. Redha, Colloidal synthesis of nanostructured pure ZnO and Cd doped ZnO thin films and their characterization, Opt. - Int. J. Light Electron Opt. 127 (2016) 6943–6951. doi:10.1016/j.ijleo.2016.05.006.
- [59] A.E. Danks, S.R. Hall, Z. Schnepf, The evolution of “sol–gel” chemistry as a technique for materials synthesis, Mater. Horizons. 3 (2016) 91–112. doi:10.1039/C5MH00260E.
- [60] M.M. Ba-abbad, A. Amir, H. Kadhum, A. Bakar, M.S. Takriff, The effect of process parameters on the size of ZnO nanoparticles synthesized via the sol – gel technique, J. Alloys Compd. 550 (2013) 63–70. doi:10.1016/j.jallcom.2012.09.076.
- [61] E.A. Rogozea, A.R. Petcu, N.L. Olteanu, C.A. Lazar, D. Cadar, M. Mihaly, Tandem adsorption-photodegradation activity induced by light on NiO-ZnO p–n couple modified silica nanomaterials, Mater. Sci. Semicond. Process. 57 (2017) 1–11. doi:10.1016/j.mssp.2016.10.006.
- [62] A. Sharma, S. Dhar, B.P. Singh, Role of the surface polarity in governing the luminescence properties of ZnO nanoparticles synthesized by Sol – gel route, Appl. Surf. Sci. 273 (2013) 144–149. doi:10.1016/j.apsusc.2013.01.215.
- [63] L. Duan, X. Zhao, Y. Zhang, H. Shen, R. Liu, Fabrication of fl exible Al-doped

- ZnO fi lms via sol – gel method, *Mater. Lett.* 162 (2016) 199–202. doi:10.1016/j.matlet.2015.10.023.
- [64] J.N. Hasnidawani, H.N. Azlina, H. Norita, N.N. Bonnia, Synthesis of ZnO Nanostructures Using Sol-Gel Method, *Procedia Chem.* 19 (2016) 211–216. doi:10.1016/j.proche.2016.03.095.
- [65] I.Y.Y. Bu, Sol-gel production of p-type ZnO thin fi lm by using sodium doping, *Superlattices Microstruct.* 96 (2016) 59–66. doi:10.1016/j.spmi.2016.05.011.
- [66] K. Rath, Novel Materials from Solgel Chemistry, *Sci. Technol. Rev.* May (2005) 24–26. <https://str.llnl.gov/index.html>.
- [67] R.I.M. Asri, W.S.W. Harun, M.A. Hassan, S.A.C. Ghani, Z. Buyong, A review of hydroxyapatite-based coating techniques: Sol – gel and electrochemical depositions on biocompatible metals, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 57 (2016) 95–108. doi:10.1016/j.jmbbm.2015.11.031.
- [68] R.N. Khan, N. Ali, S. Riaz, S. Naseem, Effect of calcination on properties of cobalt doped ZnO nanoparticles, Elsevier Ltd., 2015. doi:10.1016/j.matpr.2015.11.125.
- [69] V. Musat, B. Teixeira, E. Fortunato, R.C.C. Monteiro, P. Vilarinho, Al-doped ZnO thin films by sol – gel method, 181 (2004) 659–662. doi:10.1016/j.surfcoat.2003.10.112.
- [70] S. Salam, M. Islam, A. Akram, Sol – gel synthesis of intrinsic and aluminum-doped zinc oxide thin fi lms as transparent conducting oxides for thin fi lm solar cells, *Thin Solid Films.* 529 (2013) 242–247. doi:10.1016/j.tsf.2012.10.079.
- [71] R. Bhargava, P.K. Sharma, S. Kumar, A.C. Pandey, N. Kumar, Consequence of doping mediated strain and the activation energy on the structural and optical properties of ZnO : Cr nanoparticles, *J. Solid State Chem.* 183 (2010) 1400–1408. doi:10.1016/j.jssc.2010.04.014.
- [72] A. Gossard, F. Grasland, X. Le Goff, A. Grandjean, G. Toquer, Control of the nanocrystalline zirconia structure through a colloidal sol-gel process, *Solid State Sci.* 55 (2016) 21–28. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2016.02.003.
- [73] P.W. Voorhees, The Theory of Ostwald Ripening, *J. Stat. Phys.* 38 (1985) 231–252. doi:10.1007/BF01017860.
- [74] T. Hatakyama, Z. Liu, *Handbook of Thermal Analysis*, John Wiley & Sons, Chichester, Reino Unido, 1998.
- [75] R. Hinrichs, C.C. Porcher, Catodoluminescência, in: *Técnicas Instrumentais Não Destrutivas Apl. a Gemas Do RS*, IGeo/UFRGS, Rio Grande do Sul, 2014. <http://hdl.handle.net/10183/107246>.
- [76] M. Aresta, A. Dibenedetto, Characterization of inorganic nanostructured materials by electron microscopy, in: *Inorg. Micro- Nanomater. Synth. Charact.*, De Gruyter, Berlin, 2013.
- [77] Gatan Microscopy Suite Software, Digital Micrograph, (n.d.).

- [78] E.P. Vicenzi, CCD-based PMT-based, (2012) 2–3.
- [79] D.B. Williams, C.B. Carter, Transmission Electron Microscopy - A Textbook for Materials Science, 2nd ed., Springer, New York, 2009.
- [80] T.J.S. DUARTE, Técnicas de Microscopia Aplicadas a Materiais de Base Cimentícia, 2010.
- [81] M. Von Heimendahl, Eletron Microscopy of Materials, An Introduction, Academic Press, New York, 1980.
- [82] W.S. Rasband, ImageJ, (2016). <https://imagej.nih.gov/ij/>.
- [83] G. Madras, B.J. Mccoy, Temperature e ects on the transition from nucleation and growth to Ostwald ripening, 59 (2004) 2753–2765. doi:10.1016/j.ces.2004.03.022.
- [84] D. Polsongkram, P. Chamninok, S. Pukird, L. Chow, O. Lupan, G. Chai, et al., Effect of synthesis conditions on the growth of ZnO nanorods via hydrothermal method, 403 (2008) 3713–3717. doi:10.1016/j.physb.2008.06.020.
- [85] G. Amin, M.H. Asif, A. Zainelabdin, S. Zaman, O. Nur, M. Willander, Influence of pH , Precursor Concentration , Growth Time , and Temperature on the Morphology of ZnO Nanostructures Grown by the Hydrothermal Method, 2011 (2011). doi:10.1155/2011/269692.
- [86] G. Cao, Nanostructures and Nanomaterials - Synthesis, Properties and Applications, 2004. doi:10.1142/9781860945960.
- [87] W.D. Callister Jr., D.G. Rethwisch, Ciência e Engenharia de Materiais uma Introdução, 8 ed., LTC, Rio de Janeiro, 2015.
- [88] E.M.S. Frame, G.M. Frame II, J.W. Robinson, Undergraduate Instrumental Analysis, 7 ed., CRC Press, 2014.
- [89] Y. Kim, W. Tai, S. Shu, Effect of preheating temperature on structural and optical properties of ZnO thin films by sol – gel process, 491 (2005) 153–160. doi:10.1016/j.tsf.2005.06.013.
- [90] J. Gyore, M. Ecet, Calculation Method Based on DTG curve for Evaluation of Activation Energy, J. Therm. Anal. 5 (1973) 299–305.
- [91] M. Ionashiro, Giolito - Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/ Calorimetria Exploratória Diferencial, GIZ Editorial, 2004.
- [92] S. Gordon, Differential Thermal Analysis, J. Chem. Educ. 40 (1963).
- [93] J. Lee, K. Ko, B. Park, Electrical and optical properties of ZnO transparent conducting films by the sol – gel method, J. Cryst. Growth. 247 (2003) 119–125.
- [94] G.W.H. Höhne, W. Hemminger, H.-J. Flammersheim, Differential Scanning Calorimetry - An Introduction for Practitioners, Springer, Berlin, 1996. doi:10.1007/978-3-662-03302-9.
- [95] L. Duan, X. Zhao, J. Liu, W. Geng, H. Xie, S. Chen, Structural , thermal and

- magnetic investigations of heavily Mn-doped ZnO nanoparticles, *J. Magn. Magn. Mater.* 323 (2011) 2374–2379. doi:10.1016/j.jmmm.2011.04.018.
- [96] P.K. Gallagher, M.E. Brown, eds., *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, Volume 1, Elsevier B.V., Amsterdam, 1998.
- [97] K.H. Tam, C.K. Cheung, Y.H. Leung, A.B. Djuris, S. Fung, W.M. Kwok, et al., Defects in ZnO Nanorods Prepared by a Hydrothermal Method, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 20865–20871. doi:10.1021/jp063239w.
- [98] B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates, *Appl. Phys. Lett.* 943 (2001). doi:10.1063/1.1394173.
- [99] M.D. McCluskey, Point Defects in ZnO, in: E.R. Weber (Ed.), *Semicond. Semimetals*, Vol. 91, 1th editio, Elsevier Inc., 2015: pp. 280–307. doi:http://dx.doi.org/10.1016/bs.semsem.2014.11.002 #.
- [100] M. Montero-muñoz, J.E. Rodríguez-páez, D. Teodoro, G.E. Marques, A.R. Sanabria, P.C. Cajas, et al., Role of defects on the enhancement of the photocatalytic response of ZnO nanostructures, *Appl. Surf. Sci.* (2018). doi:10.1016/j.apsusc.2018.04.105.
- [101] M.A. Kanjwal, I.S. Chronakis, N.A.M. Barakat, Electrospun NiO, ZnO and composite NiO–ZnO nanofibers/photocatalytic degradation of dairy effluent, *Ceram. Int.* 41 (2015) 12229–12236. doi:10.1016/j.ceramint.2015.06.045.
- [102] C. Liu, L. Zhao, B. Wang, P. Sun, Q. Wang, Y. Gao, et al., Acetone gas sensor based on NiO / ZnO hollow spheres : Fast response and recovery , and low (ppb) detection limit, *J. Colloid Interface Sci.* 495 (2017) 207–215. doi:10.1016/j.jcis.2017.01.106.
- [103] D. Theyvaraju, S. Muthukumaran, Preparation, structural, photoluminescence and magnetic studies of Cu doped ZnO nanoparticles co-doped with Ni by sol–gel method, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures.* 74 (2015) 93–100. doi:10.1016/j.physe.2015.06.012.
- [104] P. Pascariu, A. Airinei, N. Olaru, M. Homocianu, V. Nica, F. Doroftei, Preparation and characterization of NiO , ZnO and NiO e ZnO composite nano fi bers by electrospinning method, *Mater. Chem. Phys.* 148 (2014) 1029–1035. doi:10.1016/j.matchemphys.2014.09.014.
- [105] Z. Zhang, Y. Zhao, M. Zhu, Z. Zhang, Y. Zhao, M. Zhu, NiO films consisting of vertically aligned cone-shaped NiO rods NiO films, *Appl. Phys. Lett.* 33101 (2012) 1–4. doi:10.1063/1.2166479.
- [106] A.K. Rathore, S.P. Pati, M.G.A. Roychowdhury, D. Das, Effect of ZnO coating on two different sized α -Fe nanoparticles : synthesis and detailed investigation of their structural , optical , hyperfine and magnetic characteristics, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 28 (2017) 6950–6958. doi:10.1007/s10854-017-6395-7.
- [107] N.K. Morozova, I.A. Karetnikov, K. V. Golub, E.M. Gavrishchuk, E. V Yashina, V.G. Plotnichenko, et al., Pressure and Temperature Effects on Point-Defect

Equilibria and Band Gap of ZnS, *Inorg. Mater.* 40 (2004) 1138–1145.

- [108] G. Poongodi, P. Anandan, R.M. Kumar, R. Jayavel, Studies on visible light photocatalytic and antibacterial activities of nanostructured cobalt doped ZnO thin films prepared by sol – gel spin coating method, *Spectrochim. ACTA PART A Mol. Biomol. Spectrosc.* 148 (2015) 237–243. doi:10.1016/j.saa.2015.03.134.

h	k	l	d	2theta	I
1	0	0	2.8143	31.7694	57
0	0	2	2.6033	34.4211	44
1	0	1	2.4759	36.2521	100
1	0	2	1.9111	47.5377	23
1	1	0	1.6247	56.6016	32
1	0	3	1.4771	62.8624	29
2	0	0	1.4072	66.3782	4
1	1	2	1.3782	67.9610	23
2	0	1	1.3583	69.0982	11
0	0	4	1.3017	72.5599	2
2	0	2	1.2380	76.9528	4
1	0	4	1.1816	81.3677	1
2	0	3	1.0931	89.6045	7
2	1	0	1.0638	92.7808	3
2	1	1	1.0423	95.3007	6
1	1	4	1.0159	98.6092	4
2	1	2	0.9846	102.9424	2
1	0	5	0.9766	104.1304	5
2	0	4	0.9556	107.4262	1
3	0	0	0.9381	110.3879	3
2	1	3	0.9069	116.2744	8
3	0	2	0.8826	121.5669	4
0	0	6	0.8677	125.1826	1
2	0	5	0.8370	133.9255	3
1	0	6	0.8293	136.5130	1
2	1	4	0.8237	138.5054	2
2	2	0	0.8125	142.9096	3

ANEXO B – FICHA JCPDS DO OURO – Au

Card Information

Names: Gold
Gold, syn
Formula: Au
PDF Number: 4-784
Quality: star
Subfiles: inorganic mineral alloy NBS CP FOR EDU

Cell and Symmetry Information

System: cubic Space Group: Fm-3m (no. 225)
a: 4.0786
Density (Dm): 19.300 Density (Dx): 19.302 Z: 4

Instrument Information

Wavelength: 0

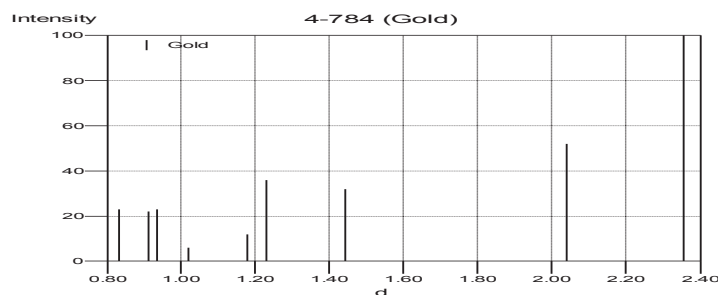
Comments and Additional Information

Colour: Yellow metallic
Melting Point: 1061.6-1063.2
Source: Sample purified at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA and is about 99.997% Au.
Temperature: Pattern taken at 26 C.
Analysis: Spectrographic analysis (%): Si 0.001, Ca 0.001, Ag 0.001(?).
General: Opaque mineral optical data on specimen from unspecified locality:
RR#2Re=71.6, Disp.=16, VHN#1#0#0=53-58, Color values=.384, .391, 72.7,
Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF.
Optical: B=0.366

Literature References

General: Swanson, Tatge. *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539* I 33 (1953)
Optical: Winchell. *Elements of Optical Mineralogy* 17 ()

Peak Data



PeakList

h	k	l	d	I
1	1	1	2.3550	100
2	0	0	2.0390	52
2	2	0	1.4420	32
3	1	1	1.2300	36
2	2	2	1.1774	12
4	0	0	1.0196	6
3	3	1	0.9358	23
4	2	0	0.9120	22
4	2	2	0.8325	23

ANEXO C – FICHA JCPDS DO ÓXIDO DE ZINCO – ZnO

Card Information

Names: Zinc Oxide
 Formula: Zn O
 PDF Number: 77-191
 Quality: calculated
 Subfiles: inorganic alloy MAP COR PHR

Cell and Symmetry Information

System: cubic Space Group: Fm-3m (no. 225)
 a: 4.28000
 Density (Dx): 6.892 Z: 4

Instrument Information

Wavelength: 0

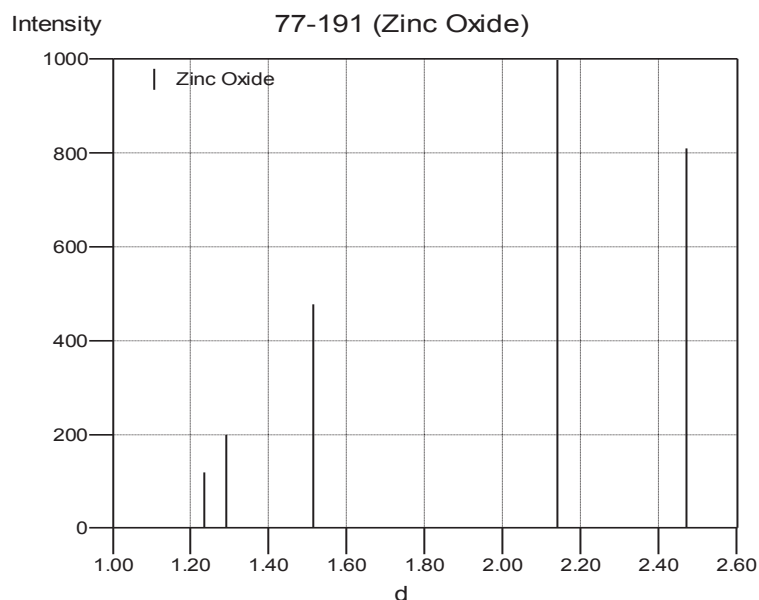
Comments and Additional Information

ICSD Number: 038222
 TT No R value given.
 TT At least one TF missing.
 RM REM PRE Mentioned.

Literature References

General: *Calculated from ICSD using POWD-12++* (1997)
 Structure: Bates, C.H., White, W.B. *Science* **137** 993 (1962)

Peak Data



PeakList

h	k	l	d	I
1	1	1	2.4711	810
2	0	0	2.1400	999
2	2	0	1.5132	477
3	1	1	1.2905	199
2	2	2	1.2355	118

ANEXO D – FICHA JCPDS DO PERÓXIDO DE ZINCO – ZnO₂

Card Information

Names: Zinc Oxide
Formula: Zn O₂
PDF Number: 000-78-1124
Quality: calculated
Subfiles: inorganic alloy MAP COR

Cell and Symmetry Information

System: cubic **Space Group:** Pa-3 (no. 205)
a: 4.871
Density (Dx): 5.595 **Z:** 4

Instrument Information

Radiation: CuKα1 **Wavelength:** 1.54060
Instrument(d): calculated **Cut Off:** 17.7
Instrument(l): calculated **I type:** peak heights
I/I_{cor}: 4.89

Comments and Additional Information

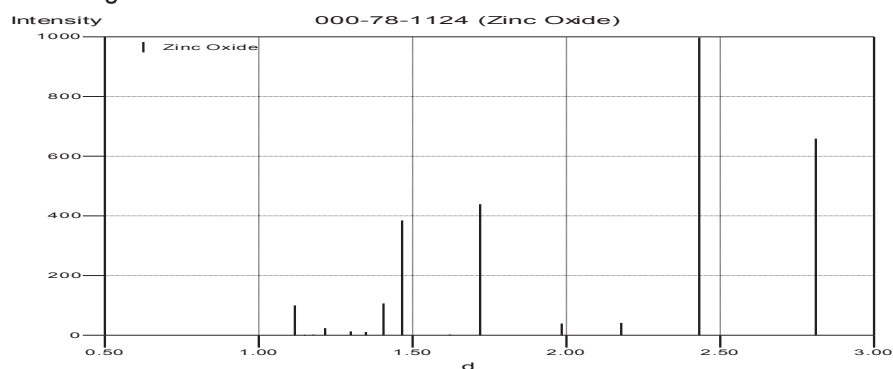
ICSD Number: 062264
Temperature factor: ITF

Literature References

General: *Calculated from ICSD using POWD-12++* ()
Structure: Puselj, M., Ban, Z., Morvaj, J. *Croat. Chem. Acta* **58** 283 (1985)

Peak Data

Wavelength 1.5406 used to convert d to 2theta



PeakList

h	k	l	d	2theta	I
1	1	1	2.8123	31.7929	659
2	0	0	2.4355	36.8752	999
2	1	0	2.1784	41.4156	42
2	1	1	1.9886	45.5796	41
2	2	0	1.7222	53.1380	441
2	2	1	1.6237	56.6415	4
3	1	1	1.4687	63.2662	386
2	2	2	1.4061	66.4321	108
0	2	3	1.3510	69.5239	13
3	2	1	1.3018	72.5541	15
4	0	0	1.2177	78.4761	24
4	1	0	1.1814	81.3869	4
4	1	1	1.1481	84.2749	2
3	3	1	1.1175	87.1496	100

ANEXO E – FICHA JCPDS DO ÓXIDO DE NÍQUEL – NiO

Card Information

Names: Nickel Oxide
Bunsenite, syn
Formula: Ni O
PDF Number: 47-1049
Quality: star
Subfiles: inorganic mineral alloy CP FOR COR

Cell and Symmetry Information

System: cubic Space Group: Fm-3m (no. 225)
a: 4.1771
Density (Dx): 6.807 Z: 4

Instrument Information

Wavelength: 0

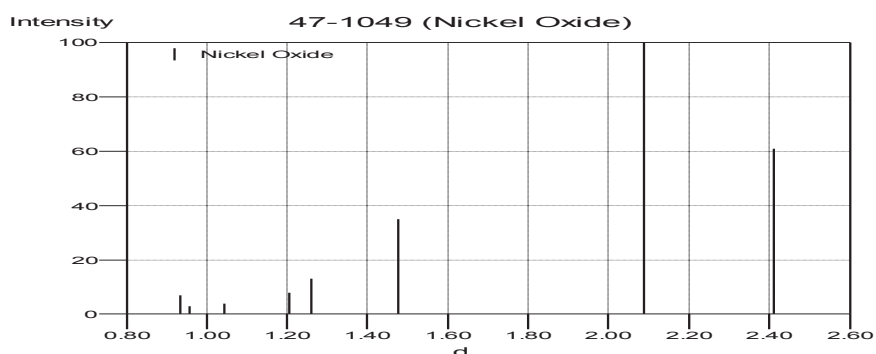
Comments and Additional Information

Colour: Green
Source: Sample obtained from J.T. Baker Chemical Corporation.
Preparation: Sample annealed for 72 hours at 1100 C.
General: Average relative standard deviation in intensity of the 5 strongest reflections for 3 specimen mounts = 1.1%.
General: Validated by calculated pattern.
Pattern: To replace 4-835.
Optical: B=2.27

Literature References

General: Martin, K., McCarthy, G., North Dakota State Univ., Fargo, ND, USA. *ICDD Grant-in-Aid* (1991)
Optical: Winchell, Winchell. *Elements of Optical Mineralogy* 58 (1964)

Peak Data



PeakList

h	k	l	d	I
1	1	1	2.4120	61
2	0	0	2.0890	100
2	2	0	1.4768	35
3	1	1	1.2594	13
2	2	2	1.2058	8
4	0	0	1.0443	4
3	3	1	0.9583	3
4	2	0	0.9340	7

GLOSSÁRIO

Bactéria Gram-negativa: “bactéria que perde a cor do cristal violeta após descoloração por álcool; ela se cora de vermelho após tratamento com safranina” [3]. Diferenciam-se das Gram-positivas pela estrutura de sua parede celular (Figura 5).

Bactéria Gram-positiva: “bactéria que retém a cor do cristal violeta após descoloração por álcool; ela se cora de púrpura” [3]. Diferenciam-se das Gram-negativas pela estrutura de sua parede celular (Figura 5).

Banda de Condução: Da teoria de bandas, é a banda desocupada de mais baixa energia [24], ou seja, a banda receptora de elétrons.

Banda de Valência: Da teoria de bandas, é a banda de mais alta energia povoada por elétrons no estado fundamental [24], ou seja, a banda doadora de elétrons.

Band Gap: Quantidade de energia necessária para que o elétron efetue a transição entre a Banda de Valência e a Banda de Condução [24].